N° d'ordre : 334

N° d'enregistrement au C.R.N.S.
A.O. 27 55

THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques PAVIOT

Contribution à l'étude théorique des constantes de couplage entre spins nucléaires

---

Soutenue le 28 septembre 1971, devant la Commission d'examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*
M. BARRIOL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy .....
M. HOARAU, Professeur .....
M. LE MANCEAU, Professeur ..... } *Examinateurs.*

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0018

N° d'ordre : 334

N° d'enregistrement au C.R.N.S.
A.O. 27 55

THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques PAVIOT

Contribution à l'étude théorique des constantes de couplage entre spins nucléaires

---

Soutenue le 28 septembre 1971, devant la Commission d'examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

M. BARRIOL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy .....
M. HOARAU, Professeur .....
M. LE MANCEAU, Professeur ..... *Examinateurs.*

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au département de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut et Président de la Fédération de Chimie-Physique pour m'avoir accueilli parmi ses chercheurs et pour avoir accepté de présider le jury d'examen.

C'est à Monsieur le Professeur J. HOARAU que je suis redevable de mon initiation à la recherche. Tout au long de ce travail, il n'a cessé de me faire profiter de son savoir et de me prodiguer suggestions et conseils éclairés. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur J. BARRIOL a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU qui a accepté de faire partie du jury de cette thèse et qui m'a souvent accueilli dans son laboratoire.

Je ne saurais oublier enfin tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens, dont l'amicale collaboration a permis la réalisation de ce mémoire.

A MA FEMME

A NOS ENFANTS

A MES PARENTS

En témoignage de ma reconnaissance

C O N T R I B U T I O N

A L'ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE

ENTRE SPINS NUCLEAIRES

" Nous ne devons pas jeter nos regards sur ce que nous aimerions à savoir, mais d'abord sur ce que nous pouvons savoir avec certitude "

(Max PLANCK)

S O M M A I R E

INTRODUCTION ..... p 1

CHAPITRE I - GENERALITES - HAMILTONIEN DES INTERACTIONS MAGNETIQUES ..... p 3

I - Principe de la résonance magnétique nucléaire..... p 3

II - Hamiltonien des interactions magnétiques..... p 7

1°) Limite non relativiste de l'équation de DIRAC..... p 7

2°) Expression générale de l'hamiltonien..... p 11

3°) Etude de l'interaction spin électronique - spin nucléaire..... p 15

a) Détermination classique de l'opérateur..... p 15

b) Développement de BLINDER..... p 18

4°) L'hamiltonien de spin..... p 21

CHAPITRE II - LES METHODES DE CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE. p 23

I - Calculs atomiques..... p 24

1°) Résolution de SCHWARTZ..... p 25

2°) Calculs récents..... p 26

II - Méthode des perturbations..... p 29
1°) Formules de RAMSEY..... p 29
2°) Approximation de l'énergie moyenne..... p 32
3°) Utilisation de la méthode des orbitales moléculaires..... p 33
III - Méthode des variations..... p 36

CHAPITRE III - ETUDE DE L'ETAT STATIONNAIRE DE L'ENERGIE DE COUPLAGE (Méthode I)..... p 39
I - Expressions générales de l'énergie perturbée..... p 39
1°) Hamiltonien..... p 39
2°) Equations de perturbation..... p 41
3°) Energies perturbées..... p 42
II - Etude des équations de perturbation..... p 46
1°) Choix d'une fonction de spin..... p 46
2°) Technique de la fonction $\mathcal{F}$ ..... p 47
3°) Choix d'une fonction de variation..... p 49
III - Expression de la constante de couplage..... p 50
1°) Cas où $|10>$ est connue rigoureusement..... p 50
2°) Expression approchée de $J_{NN'}$ ..... p 51
IV - Application à la molécule d'hydrogène..... p 53
V - Critique de la méthode..... p 57
1°) Etude numérique de la convergence..... p 57
2°) Signification de la condition $\frac{\partial J_{NN'}}{\partial c_i} = 0$ .... p 60

CHAPITRE IV - AMELIORATION DE LA METHODE..... p 63
I - Minimisation de l'énergie de self-couplage (Méthode II)..... p 63
1°) Principe de la méthode..... p 64
2°) Expression de J_{NN} et $J_{NN'}$ ..... p 65
3°) Résultats - Discussion..... p 67
a) Self-couplage..... p 71
b) Couplage..... p 75
c) Influence du coefficient K..... p 79

4°) Approximation de la méthode..... p 80

II - Modification de la fonction de variation..... p 83

1°) Principe de la méthode..... p 84

2°) Résultats..... p 86

CHAPITRE V - METHODE DE PERTURBATION DES ORBITALES ATOMIQUES.... p 89

I - Equations générales..... p 89

1°) Fonction d'onde perturbée..... p 89

2°) Calcul de l'énergie perturbée..... p 92

II - Expression de la constante de couplage..... p 93

1°) Calcul de $< 00|H_{00} - E_{00}|11 >$ ..... p 93

2°) Calcul de $< 01|H_{00} - E_{00}|10 >$ ..... p 94

3°) Calcul de $< 00|H_{10}|01 >$ et $< 00|H_{01}|10 >$ ... p 95

4°) Expression de E_{11} ..... p 95

III - Résultats - Discussion..... p 96

CHAPITRE VI - REMARQUES SUR L'UTILISATION DE LA METHODE DE PERTURBATION-VARIATION..... p 99

I - Cas d'une simple perturbation..... p 99

II - Cas d'une double perturbation..... p 102

III - Critique du formalisme de RAMSEY..... p 105

IV - Critique des différentes méthodes..... p 107

CONCLUSION ..... p 111

APPENDICE I - CALCUL DES INTEGRALES $< \varphi_0|F_{iN}[\Delta_j F_{jN'}]|\varphi_0 >$ ..... p 115

I - Calcul du commutateur..... p 115

II - Calcul de $I = < \varphi_0|F_{iN}[\Delta_i , F_{iN'}]|\varphi_0 >$ ..... p 116

III - Calcul de $J = < \varphi_0|F_{iN}[\Delta_j , F_{jN'}]|\varphi_0 >$ ..... p 118

APPENDICE II - SYSTEMES DE COORDONNEES - RELATIONS GENERALES.... p 119

I - Coordonnées sphériques..... p 119

II - Coordonnées sphéroïdales..... p 120

APPENDICE III - CALCUL DES INTEGRALES INTERVENANT DANS LA RELATION DONNANT LE COUPLAGE..... p 123

I - Relations générales..... p 123

II - Calcul des intégrales A_{uv} ..... p 124

1°) Intégration analytique..... p 125

2°) Intégration numérique..... p 127

a) Fractionnement de l'intervalle d'intégration..... p 127

b) Calcul de I_1..... p 128

c) Calcul de la borne.....p 129

III - Calcul des intégrales B_k^N ..... p 129

APPENDICE IV - CALCUL DES INTEGRALES INTERVENANT DANS LA RELATION DONNANT LE SELF-COUPLAGE..... p 133

I - Calcul des intégrales D_{kl}..... p 133

II - Calcul des intégrales C_k^N ..... p 135

BIBLIOGRAPHIE ..... p 137

I N T R O D U C T I O N

Le calcul quantique d'une propriété physique atomique ou moléculaire, s'opère généralement en trois étapes. La première consiste à établir, à partir d'un modèle, l'opérateur hamiltonien du système étudié. Dans la deuxième, on résout l'équation de SCHRÖDINGER correspondante pour obtenir fonctions d'onde et états d'énergie. La description du système est alors complète et l'on peut, dans une dernière phase, calculer la propriété désirée.

Ce schéma est simple. Cependant, chacune de ces étapes ne peut être franchie de manière rigoureuse dans le cas des systèmes moléculaires. On doit souvent avoir recours à de nombreuses approximations.

Ces caractéristiques se retrouvent dans l'étude théorique des constantes de couplage entre spins nucléaires.

Depuis 1945, date de la découverte de la résonance magnétique nucléaire, un très grand nombre de mesures expérimentales ont été faites et utilisées pour comprendre, de manière qualitative, la structure électronique des molécules. Parallèlement, à la suite des travaux de RAMSEY sur le mécanisme donnant lieu à ce phénomène, divers auteurs ont tenté des évaluations théoriques quantitatives. Les très nombreuses publications que l'on trouve dans ce domaine semblent attester du succès relatif de ces tentatives.

Devant un tel état de fait, il apparaît donc nécessaire d'analyser les causes de cette défaillance de la théorie puis, si

possible, de proposer des remèdes. C'est à cette entreprise que voudraient contribuer les recherches exposées dans le présent mémoire.

Pour ce faire, nous suivrons pas à pas le chemin tracé précédemment qui nous conduira, de l'établissement de l'opérateur hamiltonien des interactions magnétiques au calcul variationnel de la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié.

Dans une première partie, nous verrons que l'opérateur de contact de FERMI, habituellement utilisé, n'est en réalité qu'une approximation d'un opérateur plus complet que l'on peut obtenir à partir de l'équation de DIRAC. Ainsi, dès la première étape, on introduit des approximations dans le calcul.

Nous envisagerons ensuite les diverses méthodes de calcul des constantes de couplage. L'équation de SCHRÖDINGER du problème ne pouvant être résolue rigoureusement, il est en effet nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation : la méthode des perturbations ou la méthode des variations. Un examen critique des calculs, effectués par différents auteurs, nous amènera à calculer la constante de couplage par une méthode de perturbation-variation en choisissant la fonction d'onde moléculaire perturbée par analogie avec la résolution du problème atomique. Bien que constituant une amélioration par rapport aux calculs antérieurs, cette méthode n'est pas totalement satisfaisante. Comme nous le démontrerons, elle ne conduit pas à un extrémum de l'énergie. Aussi, nous envisagerons une méthode basée sur la minimisation de l'énergie du self-couplage. Nous utiliserons alors l'opérateur issu de l'équation de DIRAC.

Une modification de la fonction de variation nous permettra de réunir, sous la même formulation, ces deux méthodes. On obtiendra ainsi, avec une même collection de paramètres, le minimum de l'énergie du self-couplage et l'état stationnaire du couplage.

Nous proposerons, de plus, une approche différente des précédentes et basée sur la perturbation des orbitales atomiques. Enfin, dans une dernière partie, nous discuterons, d'un point de vue général, les résultats obtenus au cours de cette étude.

- CHAPITRE I -

G E N E R A L I T E S

HAMILTONIEN DES INTERACTIONS MAGNETIQUES

--- oOo ---

De très nombreux ouvrages traitent du problème des interactions magnétiques entre spins, tant du point de vue théorique (1) qu'expérimental (2).

Dans ce chapitre, consacré à une étude bibliographique de la théorie, après avoir rappelé brièvement le principe de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), nous insisterons sur l'établissement de l'opérateur hamiltonien des interactions magnétiques. En effet, peu d'études d'ensemble existent sur ce sujet et il nous a semblé intéressant d'en rassembler ici les différentes étapes et les diverses approximations. Comme nous le verrons, ces approximations jouent un rôle important dans la théorie.

I - PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

On sait que l'effet d'un champ magnétique statique $\mathcal{H}_o$ sur un noyau N de spin $\vec{I}_N$ est de faire apparaître $(2\ I_N + 1)$ états d'énergies correspondant aux différentes orientations de ce spin par rapport au champ :

$$E = - \gamma_N \frac{h}{} I_{Nz} \mathcal{H}_o$$

$$\text{avec } I_{N_z} = -I_N, -(I_N - 1), \ldots, +I_N$$

où γ_N est le rapport gyromagnétique du noyau considéré, $\hbar$ la constante de PLANCK divisée par 2π et I_{N_z} la projection du spin sur l'axe déterminé par le champ $\mathcal{H}_o$.

On peut alors, à l'aide d'un champ tournant à la fréquence ν_o, induire des transitions entre deux niveaux consécutifs d'énergie si la condition :

$$h\nu_o = \gamma_N \hbar \mathcal{H}_o$$

est satisfaite.

En réalité, dans une molécule diamagnétique, l'énergie du système de spins nucléaires n'est pas rigoureusement égale à la somme des énergies correspondant à chacun des noyaux. Deux effets perturbent le système :

* L'existence d'un champ local s'opposant au champ appliqué et dû aux moments diamagnétiques induits. Le champ effectif au noyau est alors :

$$\mathcal{H}_{eff.} = \mathcal{H}_o (1 - \sigma_N)$$

σ_N est appelée la constante d'écran nucléaire.

* Les couplages entre spins nucléaires (N, N') qui introduisent une énergie proportionnelle au produit scalaire $\vec{I}_N . \vec{I}_{N'}$, (3) dans le cas de molécules en réorientation rapide.

Le champ local a pour effet de déplacer les raies du spectre de résonance nucléaire. Ce déplacement, fonction de l'environnement électronique du noyau, est appelé déplacement chimique. Au contraire, le phénomène de couplage conduit à une multiplication, parfois compliquée, des raies.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire peuvent alors être interprétés de façon satisfaisante au moyen d'un hamiltonien phénoménologique agissant sur les fonctions de spins nucléaires :

$$H = \sum_N h \gamma_N \frac{\mathcal{H}_o}{2\pi} (1 - \sigma_N) I_{N_z} + \sum_N \sum_{N' > N} E_{NN'} \vec{I}_N . \vec{I}_{N'} \qquad (\underline{I\text{-}1})$$

Les paramètres σ_N et $J_{NN'}$, ajustés pour rendre compte du spectre, constituent les grandeurs expérimentales que l'on doit relier aux structures moléculaires.

La détermination théorique de ces grandeurs consiste à montrer que l'énergie des électrons d'une molécule est une fonction des orientations des spins nucléaires et peut effectivement être mise sous la forme :

$$E = E_o + \sum_N E_N \mathcal{H}_o I_{Nz} + \sum_N \sum_{N'>N} E_{NN'} \vec{I}_N . \vec{I}_{N'} \qquad (\underline{I\text{-}2})$$

qui, par identification avec (I-1), conduit à σ_N et $J_{NN'}$. Pour calculer E, il est alors nécessaire d'introduire un hamiltonien électronique tenant compte de toutes les interactions pouvant apporter une contribution à ces deux grandeurs.

Nous nous intéresserons principalement, dans la suite de ce travail, aux constantes de couplage qui constituent des caractéristiques moléculaires intéressantes pour les problèmes de structure.

L'étude expérimentale a permis de dégager certaines propriétés caractéristiques de cet effet. Contrairement au déplacement chimique, les constantes de couplage sont indépendantes du champ magnétique appliqué (4) et de la température. Elles varient pour différents isotopes du même élément comme leur rapport gyromagnétique, du moins tant que les états de vibration de la molécule ne sont pas trop perturbés. De petits effets isotopiques ont en effet été observés dans des cas favorables (5). Ils sont très faibles et peuvent être négligés.

Ainsi, il est parfois commode de définir une constante de couplage réduite (6) $K_{NN'}$ qui soit indépendante des rapports gyromagnétiques des noyaux N et N' et qui ne dépende que de leur environnement électronique. $K_{NN'}$ est reliée à $J_{NN'}$ par la relation :

$$K_{NN'} = \frac{2\pi}{\hbar \gamma_N \gamma_{N'}} J_{NN'} \qquad (\underline{I\text{-}3})$$

Elle s'exprime en cm^{-3}. Les facteurs de conversion ($J_{NN'}$ / $K_{NN'}$) et ($K_{NN'}$ / $J_{NN'}$), pour quelques couples de noyaux, sont donnés dans le tableau I. Les signes relatifs de $J_{NN'}$ et $K_{NN'}$ sont différents si un des rapports gyromagnétiques γ_N ou $\gamma_{N'}$ est négatif. L'utilisation de $K_{NN'}$ permet une comparaison plus aisée entre résultats expérimentaux et calculs théoriques lorsque l'on étudie plusieurs constantes

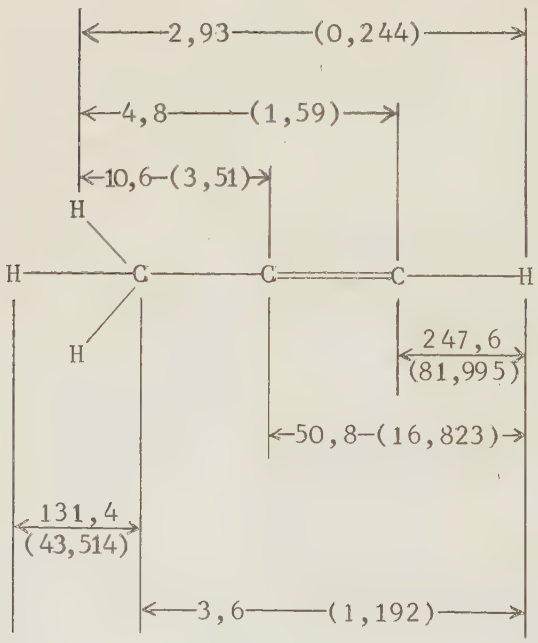
faisant intervenir des noyaux de nature différente.

N	N'	$\frac{K_{NN'}}{J_{NN'}} \times 10^{-20}$ Hz^{-1} cm^{-3}	$\frac{J_{NN'}}{K_{NN'}} \times 10^{20}$ Hz cm^{3}
H	H	0,083	12,01
H	D	0,542	1,845
H	^{13}C	0,331	3,02
^{13}C	^{13}C	1,317	0,759

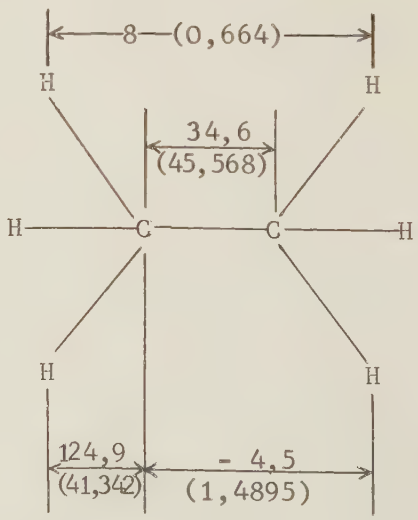
- TABLEAU I -

En règle générale, à l'intérieur d'une molécule, la constante de couplage décroît rapidement quand le nombre de liaisons séparant les noyaux envisagés augmente. Cette propriété est illustrée (figure I) dans le cas du méthyl acétylène (7) et de l'éthane (8). Les valeurs données entre parenthèses sont celles de $K_{NN'}$. Il existe cependant des exceptions à cette règle, par exemple dans le benzène (9) où la constante de couplage J_{CCCH} est supérieure à J_{CCH} : + 7,4 Hz et + 1,0 Hz respectivement.

- FIGURE I -



Méthyl-Acétylène



Ethane

Ces quelques propriétés font ressortir que les constantes de couplage dépendent étroitement de la structure électronique de la molécule. Elles ne permettent pas toutefois d'éluciter le mécanisme qui leur donne naissance. C'est ce que nous allons tenter de faire en étudiant l'hamiltonien des interactions magnétiques.

II - HAMILTONIEN DES INTERACTIONS MAGNETIQUES

Déterminer l'hamiltonien du système constitue l'étape initiale de tout calcul quantique. Dans le cas des constantes de couplage, elle revêt une importance toute particulière car, comme nous le verrons, l'opérateur que l'on emploie habituellement n'est qu'une approximation de l'opérateur réel.

Deux approches peuvent être utilisées. La première consiste à partir de l'équation de SCHRÖDINGER classique à laquelle on ajoute le spin de manière phénoménologique (10) (11). Dans la seconde, on développe l'équation de DIRAC pour un électron dans le champ d'un noyau et on prend sa limite non relativiste. Cette dernière méthode semble plus satisfaisante. C'est celle que nous utiliserons dans la suite de ce paragraphe.

1°) LIMITE NON RELATIVISTE DE L'EQUATION DE DIRAC

Considérons le système formé par un électron soumis à l'action d'un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ et d'un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$. Soient V et $\vec{A}$ respectivement le potentiel scalaire dont dérive le champ électrique et le potentiel vecteur associé à $\vec{\mathcal{H}}$. Ces quantités sont reliées par les relations :

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\nabla} V - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$$

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$$

L'équation d'évolution de ce système est, d'après DIRAC (12) :

$$(\pi_o - \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} - \beta mc)\, \psi' = 0 \qquad (\underline{I\text{-}4})$$

où l'électron est caractérisé par sa masse au repos m et sa charge - e. $\vec{\alpha}$ et β sont les matrices de DIRAC. Elles satisfont aux relations d'autocommutation :

$$\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \qquad (\mu, \nu = x, y, z)$$

$\delta_{\mu\nu}$ étant le symbole de KRONECKER :

$$\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 \text{ si } \mu = \nu \\ 0 \text{ si } \mu \neq \nu \end{cases}$$

Les divers opérateurs intervenant dans (I-4) sont donnés par :

$$\pi_o = p_o + \frac{e}{c} V = i \hbar \frac{\partial}{\partial(ct)} + \frac{e}{c} V$$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} = -i \hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A}$$

$$\alpha_\mu = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_\mu \\ \sigma_\mu & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{avec } \mu = x, y, z$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

où p_o est le moment associé à la variable ct (c vitesse de la lumière),

$\vec{p}$, l'impulsion de l'électron,

I, la matrice unité 2×2

et σ_μ les matrices de PAULI :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Par suite de la dimension des matrices $\vec{\alpha}$ et β, $\psi' = \psi'(x, y, z, ct)$ est un spineur à quatre composantes. La résolution de (I-4) dans les cas où elle est possible (particule libre, particule dans un potentiel de COULOMB) montre que deux des composantes Φ de ψ' correspondent à deux états d'énergie positive, les deux autres Ω conduisant à des énergies négatives. Ainsi, la particule de DIRAC a le caractère d'un électron ou d'un positron. Dans le cas que nous envisageons, cette distinction n'intervient pas et la particule garde ces deux caractères dans chaque état d'énergie. Cependant, pour des énergies assez faibles ($E \ll mc^2$), une des composantes Φ est beaucoup plus importante que l'autre. Le passage à la limite non relativiste consiste précisément à éliminer la composante Ω.

Eliminons de (I-4) l'énergie due à la particule au repos mc^2 par la transformation :

$$\psi' = e^{-\frac{imc^2}{\hbar} t} \qquad \psi = e^{-\frac{imc^2}{\hbar} t} \begin{pmatrix} \Phi \\ \Omega \end{pmatrix}$$

On obtient :

$$\left[\pi_o - \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} - (\beta - 1)\, mc \right] \psi = 0 \qquad (I\text{-}5)$$

On peut alors séparer cette équation en un système de deux équations en utilisant les expressions de $\vec{\alpha}$ et β qui conduisent à :

$$\begin{pmatrix} \pi_o & -\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} & \pi_o + 2mc \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi \\ \Omega \end{pmatrix} = 0$$

Ainsi (I-5) est équivalente au système :

$$\begin{cases} \Omega = \dfrac{1}{2mc}\, k\, \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\, \Phi & (I\text{-}6a) \\ \left[\pi_o - \dfrac{1}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})\, k\, (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \right] \Phi = 0 & (I\text{-}6b) \end{cases}$$

dans lequel l'opérateur k est défini par :

$$k = \left[1 + \frac{\pi_o}{2mc} \right]^{-1} \qquad (I\text{-}7)$$

On peut remarquer, d'après (I-6a), que le rapport Ω / Φ est de l'ordre de v / c, v étant la vitesse de la particule. Ainsi, à la limite non relativiste, $\Omega \ll \Phi$, d'où le nom de petite et grande composante.

Pour simplifier les expressions, nous poserons :

$$H = -eV + \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})\, k\, (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \qquad (I\text{-}8)$$

(I-6) s'écrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H\, \Phi = E_{op}\, \Phi \qquad (I\text{-}9)$$

Cette équation n'est pas une équation aux valeurs propres ordinaire car elle contient l'énergie de manière implicite (13). On doit la résoudre par une méthode itérative.

On peut transformer l'opérateur (I-8) pour le mettre sous une forme plus aisée à interpréter. A l'aide de la relation :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})\,(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\,\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \wedge \vec{B})$$

valable pour deux opérateurs vectoriels $\vec{A}$ et $\vec{B}$ qui commutent avec $\vec{\sigma}$, (I-8) s'écrit :

$$H = -\,e\,V + \frac{1}{2m}\,\vec{\pi}\,k\,\vec{\pi} + \frac{i}{2m}\,\vec{\sigma} \cdot (\vec{\pi} \wedge k\,\vec{\pi}) \qquad \text{(I-10)}$$

Outre l'énergie potentielle, les deux derniers termes de cette expression représentent l'énergie cinétique de la particule et les interactions dues au spin. On obtient une forme différente si on utilise les relations provenant du calcul des commutateurs :

$$[\vec{\pi},\ k] = \vec{\pi}\,k - k\,\vec{\pi} = -\,\frac{i\hbar e}{2mc^2}\,k\,\vec{\mathcal{E}}\,k$$

$$[\vec{\pi},\ k\,\vec{\mathcal{E}}\,k] = i\hbar\left\{k\,(\mathrm{div}\,\mathcal{E})\,k - \frac{e}{mc^2}\,k\,\vec{\mathcal{E}}\,k\,\vec{\mathcal{E}}\,k\right\}$$

$$\vec{\pi} \wedge k\,\vec{\pi} = -\,\frac{e i\hbar}{c}\,\vec{\mathcal{H}}\,k + \frac{e i\hbar}{2mc^2}\,(\vec{\pi}\,k \wedge \vec{\mathcal{E}}\,k)$$

On obtient alors, à partir de (I-10) :

$$H = -\,e\,V + \frac{1}{4m}\,(k\,\vec{\pi} \cdot \vec{\pi} + \vec{\pi} \cdot \vec{\pi}\,k) + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\,k\,(\mathrm{div}\,\mathcal{E})\,k$$
$$-\,\frac{e^2\hbar^2}{8m^3c^4}\,k\,\vec{\mathcal{E}}\,k\,\vec{\mathcal{E}}\,k + \frac{e\hbar}{2mc}\,\vec{\sigma} \cdot \left[\vec{\mathcal{H}}\,k - \frac{\vec{\pi}\,k \wedge \vec{\mathcal{E}}\,k}{2mc}\right] \qquad \text{(I-11)}$$

La résolution du système formé par (I-6a) et (I-11) est totalement équivalente à celle de l'équation de DIRAC. Pour prendre la limite non relativiste de ces expressions, étudions l'opérateur k.

Pour un état stationnaire d'énergie, (I-7) peut être remplacé par :

$$k = \left[1 + \frac{E + e\,V}{2\,mc^2}\right]^{-1} \qquad \text{(I-12)}$$

où E est l'énergie du système. On peut remarquer que k est voisin de 1.

En effet, $2mc^2 \simeq 1{,}022.10^6$ e.V. Les énergies dans les atomes et les molécules étant de l'ordre de quelques électrons-volts, on a $E \ll 2mc^2$ et $e.V \ll 2mc^2$ soit, d'après (I-12), $k \simeq 1$. Cependant, l'énergie potentielle cesse d'être négligeable devant $2mc^2$ dans le cas d'une forme coulombienne au voisinage de $r = 0$. Ces remarques nous permettent d'envisager deux sortes d'approximation :

* $k = 1$: approximation non relativiste ; la relation (I-10) donne alors l'hamiltonien de la théorie de PAULI sous sa forme la plus simple :

$$H = - eV + \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}\right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{\mathcal{H}} \qquad (I\text{-}13)$$

(I-11) inclut des termes d'ordre supérieur en $\frac{1}{c}$ tel que le terme de DARWIN.

* $k \simeq 1$: On néglige dans (I-12) le terme $\frac{E}{2mc^2}$. L'équation (I-9) peut alors, comme dans le cas précédent, être alors considérée comme une équation aux valeurs propres. k n'est qu'une simple fonction des coordonnées d'espace de l'électron.

* $k \neq 1$: On ne peut plus faire d'approximations. La petite composante n'est plus négligeable. On est dans le domaine où la théorie relativiste doit être appliquée.

L'essentiel des calculs précédents est dû à LÖWDIN (13) qui a généralisé les développements de BLINDER (14), effectués pour un état d'énergie stationnaire. Cette méthode n'est pas très rigoureuse et présente des difficultés, notamment sur la normalisation des fonctions lorsque $k \simeq 1$. Un calcul plus élaboré, utilisant des transformations unitaires successives (15), conduit cependant au même résultat pour l'hamiltonien de spin.

2°) EXPRESSION GENERALE DE L'HAMILTONIEN

Comme nous l'avons vu, l'hamiltonien non relativiste, pour un électron, dans son approximation la plus simple est donné par (I-13). Dans le cas d'un système moléculaire, il devient :

$$H = - eV + \frac{1}{2m} \sum_i \left(\vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}_i\right)^2 + \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\mathcal{H}}_i \qquad (I\text{-}14)$$

où $\vec{A}_i$ est le potentiel vecteur total à l'emplacement de l'électron i de spin $\vec{S}_i$. V est l'énergie potentielle : somme des interactions électrostatiques. Cet hamiltonien n'est valable que dans l'approximation de BORN - OPPENHEIMER où on sépare le mouvement des noyaux.

Le potentiel vecteur $\vec{A}_i$ est la somme de trois termes correspondant aux divers champs magnétiques agissant sur l'électron i.

* $\vec{A}^o_i$: potentiel vecteur dont dérive le champ appliqué $\vec{\mathcal{H}}_o$. On le choisit habituellement sous la forme :

$$\vec{A}^o_i = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}}_o \Lambda \vec{r}_i$$

Bien que cette expression dépende du choix de l'origine, les valeurs moyennes de la quantité de mouvement $\vec{\pi}_i$ satisfont à l'invariance de JAUGE.

* $\vec{A}'_i = \sum_N \vec{A}^N_i$: potentiel vecteur produit au niveau de l'électron i par le champ du mouvement orbital des électrons autres que i. D'après la loi de BIOT et SAVART, ce champ est :

$$^o\vec{\mathcal{H}}^j_i = \frac{e}{mc} \frac{\vec{r}_{ij} \Lambda \vec{p}_j}{r^3_{ij}}$$

A ce champ est associé le potentiel vecteur (16) :

$$^o\vec{A}^j_i = -\frac{e}{2mc} \left[\frac{\vec{r}_{ij} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r^3_{ij}} + \frac{\vec{p}_j}{r_{ij}} \right]$$

* $\vec{A}''_i = \sum_{j \neq i} {}^S\vec{A}^j_i$: potentiel vecteur dû au moment de spin des électrons :

$${}^S\vec{A}^j_i = \frac{\vec{\mu}_j \Lambda \vec{r}_{ij}}{r^3_{ij}}$$

Cette expression vient du fait que l'on assimile l'électron à un dipôle ponctuel.

* $\vec{A}'''_i = \sum_N \vec{A}^N_i$: potentiel vecteur produit par les différents moments nucléaires. En effectuant l'approximation du dipôle ponctuel $\vec{A}^N_i$ est donné par une relation analogue à la précédente :

$$\vec{A}_i^N = \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3}$$

où $\vec{r}_{iN} = \vec{r}_i - \vec{r}_N$.

Ces différents potentiels vecteurs sont choisis de telle sorte que leur divergence soit nulle. Ce choix correspond à une jauge de Coulomb. Il entraîne la commutativité des opérateurs $\vec{p}$ et $\vec{A}$. En portant ces expressions dans (I-14), on obtient :

$$H = -eV + \frac{1}{2m} \sum_i \left(\vec{p}_i + \frac{e}{c}\vec{A}_i^o + \frac{e}{c}\vec{A}_i' + \frac{e}{c}\vec{A}_i'' + \frac{e}{c}\vec{A}_i'''\right)^2$$

$$+ \frac{eh}{mc} \sum_i \vec{S}_i \cdot \left(\vec{\mathcal{H}}_o + \vec{\mathcal{H}}_i' + \vec{\mathcal{H}}_i'' + \vec{\mathcal{H}}_i'''\right)$$

où $\vec{\mathcal{H}}_o$, $\vec{\mathcal{H}}_i'$, $\vec{\mathcal{H}}_i''$ et $\vec{\mathcal{H}}_i'''$ sont les champs correspondant respectivement aux potentiels vecteurs $\vec{A}_i^o$, $\vec{A}_i'$, $\vec{A}_i''$, $\vec{A}_i'''$. En explicitant les divers termes de cet opérateur, on obtient l'expression développée (I-15) dans laquelle on peut donner à chaque terme une interprétation classique :

* (I-15a) est l'énergie potentielle

* (I-15b) est l'énergie cinétique des électrons

* (I-15c) correspond au terme classique de LANGEVIN. Il intervient dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques.

* (I-15d) rend compte de l'effet Zeeman de couplage du moment cinétique total avec le champ appliqué.

* (I-15e) est un terme établi pour la première fois par DARWIN (17) et qui correspond au couplage entre le moment cinétique orbital de l'électron i et le champ produit par le mouvement orbital des électrons autres que i.

* (I-15f) et (I-15g) donnent respectivement le couplage entre le spin électronique et le mouvement orbital des autres électrons et l'interaction électronique spin-spin.

* Les quatre derniers termes font intervenir les spins nucléaires. Ils représentent des effets observables en résonance magnétique nucléaire.

* (I-15h) donne la contribution au premier ordre à la constante d'écran nucléaire. Il représente le couplage des moments

nucléaires avec le champ produit par la précession des électrons autour de $\vec{\mathcal{H}}_o$.

* (I-15i) est le couplage des orbites électroniques avec les spins nucléaires, $\vec{l}_{kN}$ étant le moment cinétique orbital de l'électron i par rapport au noyau N.

* (I-15j) est l'interaction directe entre les moments nucléaires.

* Enfin, le dernier terme donne le couplage des spins électroniques avec le champ produit par les moments nucléaires. $\mathcal{H}$ est analogue à (I-15g).

$$H = - eV \qquad \text{(I-15a)}$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \qquad \text{(I-15b)}$$

$$+ \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\vec{\mathcal{H}}_o \wedge \vec{r}_i)^2 \qquad \text{(I-15c)}$$

$$+ \beta_e \vec{\mathcal{H}}_o \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \qquad \text{(I-15d)}$$

$$- \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} + \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} \right] \qquad \text{(I-15e)}$$

$$+ \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{j\neq i} \frac{\vec{S}_j \cdot (\vec{r}_{ji} \wedge \vec{p}_i) + \vec{S}_i \cdot (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} \qquad \text{(I-15f)}$$

$$+ \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \sum_{j\neq i} \vec{S}_i \cdot \mathrm{rot}\, \vec{A}_i^j \qquad \text{(I-15g)}$$

$$+ \frac{e^2\hbar}{2mc^2} \sum_{i,N} \gamma_N \frac{(\vec{\mathcal{H}}_o \wedge \vec{r}_i) \cdot (\vec{I}_N \wedge \vec{r}_{iN})}{r_{iN}^3} \qquad \text{(I-15h)}$$

$$+ \frac{e\hbar}{mc} \sum_{i,N} \gamma_N \vec{I}_N \cdot \frac{\vec{l}_{iN}}{r_{iN}^3} \qquad \text{(I-15i)}$$

$$+ \frac{e^2\hbar^2}{2mc^2} \sum_i \sum_{N,N'} \gamma_N \gamma_{N'} \frac{\vec{I}_N \wedge \vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \cdot \frac{\vec{I}_{N'} \wedge \vec{r}_{iN'}}{r_{iN'}^3} \qquad \text{(I-15j)}$$

$$+ \frac{e\hbar}{mc} \sum_{i,N} \vec{S}_i \cdot \mathrm{rot}\, \vec{A}_i^N \qquad \text{(I-15k)}$$

Dans ce développement, nous nous sommes limités aux termes d'ordre inférieur ou égal à $\frac{1}{c^2}$. Les effets d'ordre supérieur sont négligeables.

Un seul terme de l'hamiltonien (I-15) fait intervenir à la fois $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$. On obtient cependant d'autres contributions aux constantes de couplage spin-spin en combinant, par une méthode de perturbation au deuxième ordre, les termes proportionnels à $\vec{I}_N$ et à $\vec{I}_{N'}$. Ainsi (I-15k) donne une contribution. Nous allons examiner ce terme un peu plus en détail.

3°) ETUDE DE L'INTERACTION SPIN ELECTRONIQUE - SPIN NUCLEAIRE

Nous envisagerons tour à tour deux modes de développement : une méthode "classique" (18) qui conduit à l'hamiltonien habituellement utilisé et une méthode due à BLINDER (14) qui est un peu différente.

a) Détermination classique de l'opérateur

Soit : $H_s = \frac{e\hbar}{mc} \sum_{i,N} \vec{S}_i \cdot \text{rot } \vec{A}_i^N$

l'opérateur d'interaction spin électronique - spin nucléaire (I-15k). En utilisant les relations classiques de calcul vectoriel et l'expression du potentiel vecteur, on obtient :

$$\text{rot } \vec{A}_i^N = \vec{\nabla}_i \left(\vec{\nabla}_i \cdot \frac{\vec{\mu}_N}{r_{iN}}\right) - \Delta_i \left(\frac{\vec{\mu}_N}{r_{iN}}\right)$$

où $\vec{\nabla}_i$ est l'opérateur nabla et Δ_i le laplacien agissant sur les coordonnées de l'électron i. Ainsi, H_s devient :

$$H_s = \frac{e\hbar^2}{mc} \sum_{i,N} \gamma_N \left[(\vec{S}_i \cdot \vec{\nabla}_i)\left(\vec{\nabla}_i \cdot \frac{\vec{I}_N}{r_{iN}}\right) - \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \Delta_i \left(\frac{1}{r_{iN}}\right)\right] \qquad \text{(I-16)}$$

Pour effectuer les dérivations, certaines précautions doivent être prises par suite de la présence d'une singularité lorsque r_{iN} tend vers zéro. Nous distinguerons donc deux cas :

* $r_{iN} \neq 0$. On peut alors effectuer les dérivations de manière habituelle. Comme $\Delta_i \left(\frac{1}{r_{iN}}\right) = 0$, seul le premier terme intervient et conduit à :

$$H_2 = \frac{e\hbar^2}{mc} \sum_{i,N} \gamma_N \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{iN})(\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{iN}) - (\vec{S}_i \cdot \vec{I}_N) r_{iN}^2}{r_{iN}^5} \qquad (I\text{-}17)$$

qui représente l'interaction dipolaire entre les spins électroniques et nucléaires. Lors du calcul des valeurs moyennes de cet opérateur, l'origine doit être exclue du domaine d'intégration.

* $r_{iN} = 0$. La théorie des distributions (19) montre que :

$$\Delta_i \left(\frac{1}{r_{iN}}\right) = -4\pi\, \delta(r_{iN})$$

où $\delta(r_{iN})$ est la fonction de DIRAC. D'autre part, le premier terme de (I-16) peut s'écrire :

$$(\vec{S}_i \cdot \vec{\nabla}_i)\left(\vec{\nabla}_i \cdot \frac{\vec{r}_N}{r_{iN}}\right) = \vec{S}_i \cdot \vec{\vec{T}} \cdot \vec{I}_N \left(\frac{1}{r_{iN}}\right)$$

$\vec{\vec{T}}$ est un tenseur dont les composantes sont :

$$T_{\alpha\alpha} = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} \qquad \text{et} \qquad T_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta} \qquad \text{avec } \alpha, \beta = x, y, z.$$

Lorsque l'on calcule la valeur moyenne de cet opérateur avec une fonction régulière en $r_{iN} = 0$, la moyenne sur les parties angulaires entraîne une contribution nulle des éléments extradiagonaux. Seule la partie diagonale intervient pour donner :

$$\sum_\alpha S_{i\alpha}\, T_{\alpha\alpha}\, I_{N\alpha} \left(\frac{1}{r_{iN}}\right) = \frac{1}{3} \mathrm{Tr}(T) \sum_\alpha S_{i\alpha}\, I_{N\alpha} \left(\frac{1}{r_{iN}}\right)$$

où Tr(T) est la trace du tenseur, ce qui conduit à :

$$\frac{4\pi}{3} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N\, \Delta_i \left(\frac{1}{r_{iN}}\right).$$

Ainsi, dans ce cas, l'opérateur (I-16) s'écrit :

$$H_3 = \frac{8\pi e\hbar^2}{3mc} \sum_{i,N} \gamma_N\, \delta(r_{iN})\, \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \qquad (I\text{-}18)$$

C'est le terme de contact établi à l'origine par FERMI (20) à partir de l'équation de DIRAC.

On peut remarquer que cet opérateur peut se déduire uniquement des lois de l'électromagnétisme classique (21). Il suffit d'assimiler le noyau à une petite sphère uniformément chargée en rotation. Chacune des charges créée un tourbillon de courant élémentaire, ce qui entraîne l'existence d'un champ magnétique à l'extérieur de la sphère. Ce champ est égal au champ d'un dipôle magnétique ponctuel, de moment $\vec{\mu}_N$, placé au centre :

$$\vec{\mathcal{H}}_{ext.} = - \frac{3\,\vec{r}_{iN}\,(\vec{r}_{iN} \cdot \vec{\mu}_N)}{r_{iN}^5} - \frac{\vec{\mu}_N}{r_{iN}^3}$$

L'interaction du moment magnétique de l'électron avec ce champ conduit à une énergie analogue à (I-17).

A l'intérieur du volume V de la sphère, le champ est uniforme :

$$\vec{\mathcal{H}}_{int.} = \frac{8\pi}{3} \frac{\vec{\mu}_N}{V} = \frac{2}{3\epsilon} \vec{\mu}_N$$

où ϵ est le rayon de la sphère. L'énergie d'interaction est alors :

$$E_{iN} = - \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mathcal{H}}_{int.} = \frac{2e\hbar^2}{mc} \gamma_N \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \frac{1}{3\epsilon}$$

Soit d'un point de vue quantique :

$$E_{iN} = \frac{2e\hbar}{mc} \gamma_N \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \left\langle \frac{1}{3\epsilon} \right\rangle \simeq \frac{2\pi e\hbar^2}{3mc} \gamma_N \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \psi^2 (0)$$

qui est identique à celle obtenue à partir de l'opérateur (I-18).

La forme (I-18) de l'opérateur de contact est celle habituellement utilisée pour les calculs de dédoublements hyperfins observés dans les radicaux libres et pour les constantes de couplage entre spins nucléaires.

b) Développement de BLINDER

Envisageons le cas d'un électron soumis à l'action d'un potentiel central dû à un noyau de charge Z_N e. Ce système peut être décrit par l'opérateur (I-11) dans lequel l'énergie potentielle est :

$$V = \frac{Z_N e}{r_{iN}}$$

et les termes faisant intervenir le spin :

$$H_{spin} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \left[\vec{\mathcal{H}} k - \frac{\vec{\pi} \cdot k \Lambda \vec{\mathcal{E}} k}{2mc} \right]$$

Soit :

$$H_{spin} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{\mathcal{H}} k - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} k \Lambda \vec{\mathcal{E}} k) - \frac{e^2\hbar}{4m^2c^3} \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} k \Lambda \vec{\mathcal{E}} k)$$

Ces trois opérateurs représentent respectivement l'interaction du spin avec le champ magnétique, le couplage spin-orbite et l'interaction de contact de FERMI. Nous ne considèrerons, dans la suite, que ce dernier terme.

Dans le cas d'un état stationnaire d'énergie, k est une simple fonction des coordonnées d'espace de l'électron par l'intermédiaire du potentiel. Ainsi, k^2 peut être mis en facteur et on obtient :

$$H_3 = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^3} k^2 \gamma \vec{S} \cdot \left(\vec{\mathcal{E}} \Lambda \frac{\vec{I} \Lambda \vec{r}}{r^3} \right) \qquad (I\text{-}19)$$

En explicitant le champ électrique et en développant le triple produit vectoriel, (I-19) devient :

$$H_3 = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^3} k^2 \gamma \, Ze \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^4} - \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^6} \right] \qquad (I\text{-}20)$$

où la fonction k peut, d'après (I-12), s'écrire :

$$k \simeq \frac{r}{r + r_o} \qquad (I\text{-}21)$$

si on néglige E devant $2mc^2$. Dans cette expression :

$$r_o = \frac{Ze^2}{2mc^2} = Z \times 1,4089.10^{-13} \text{ cm}$$

est une longueur de l'ordre de grandeur du diamètre nucléaire pour des noyaux légers. Sa dérivée :

$$\frac{dk}{dr} = \frac{r_o}{(r + r_o)^2} = r_o \frac{k^2}{r^2} \qquad (I\text{-}22)$$

permet de mettre (I-20) sous la forme :

$$H_3 = \frac{\pm e\hbar^2}{mc^2} \gamma \frac{1}{r^2} \frac{dk}{dr} \left[\vec{S} \cdot \vec{I} - \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^2} \right] \qquad (I\text{-}23)$$

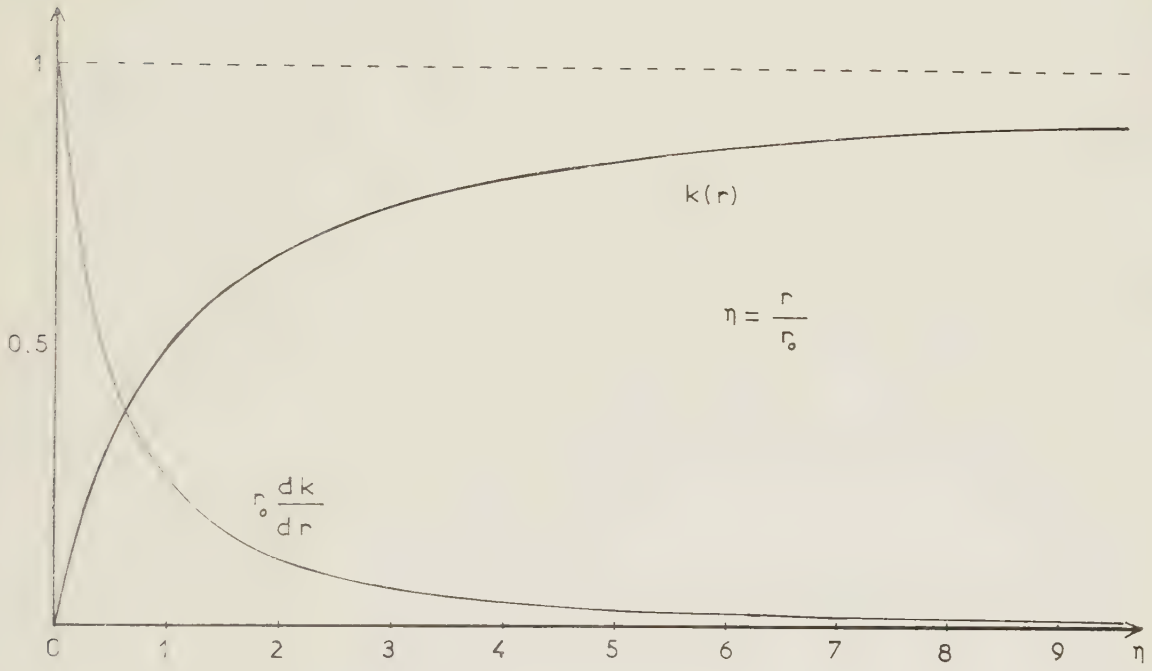


Figure II

Le graphe de $\frac{dk}{dr}$ (figure II) montre que cette fonction n'a une valeur notable qu'au voisinage immédiat du noyau. Lors du calcul de la valeur moyenne de H_3 :

$$< H_3 > = < \psi | H_3 | \psi >$$

seules les orbitales à symétrie sphérique de types non nulles en $r = 0$ donneront une contribution. On peut alors remplacer le second terme de (I-23) par sa valeur moyenne :

$$\left[\frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})\ (\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^2}\right]_{moy.} = \frac{1}{3}\ \vec{S} \cdot \vec{I}$$

et H_3 devient :

$$H_3 = \frac{2e\hbar^2}{3m^2}\ \gamma \frac{1}{r^2}\ \frac{dk}{dr}\ \vec{S} \cdot \vec{I} \qquad (I\text{-}24)$$

On peut noter que $\frac{1}{r^2}\ \frac{dk}{dr}$ a un comportement de fonction delta de DIRAC. En effet, l'aire délimitée par la courbe $\frac{dk}{dr}$ et l'axe r est normalisée à l'unité :

$$\int_0^\infty \frac{dk}{dr}\ dr = k(\infty) - k(0) \simeq 1$$

D'autre part, le résultat de l'intégration du produit de $\frac{1}{r^2}\ \frac{dk}{dr}$ par une fonction R(r) :

$$\int \frac{1}{r^2}\ \frac{dk}{dr}\ R(r)\ dv = 4\pi \int_0^\infty \frac{dk}{dr}\ R(r)\ dr \simeq 4\pi\ R(o)$$

est le même que celui auquel conduirait la fonction de DIRAC ; ceci à condition que R(r) varie peu dans l'intervalle où $\frac{dk}{dr}$ varie. C'est généralement le cas pour les fonctions d'onde atomiques ou moléculaires. Ainsi, à la limite, on peut remplacer $\frac{1}{r^2}\ \frac{dk}{dr}$ par $4\pi\ \delta(r)$ et retrouver, pour l'opérateur, l'expression de FERMI.

L'extension de (I-24) au cas d'un système moléculaire comportant plusieurs noyaux et plusieurs électrons, s'effectue en prenant la somme sur les diverses particules :

$$H_3 = \frac{2e\hbar^2}{3mc^2} \sum_i \sum_N \frac{r_o}{r_{iN}^2\ (r_{iN} + r_o)^2}\ \gamma_N\ \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \qquad (I\text{-}25)$$

On peut remarquer que ce procédé n'est qu'une approximation. En effet, dans ce cas, le potentiel auquel est soumis un électron n'est plus à symétrie sphérique. La fonction k est alors différente et on peut émettre des réserves sur la légitimité du calcul de valeur moyenne tel que nous l'avons décrit pour un atome.

4°) L'HAMILTONIEN DE SPIN

Nous avons ainsi établi les divers opérateurs intervenant dans le calcul des constantes de couplage entre spins nucléaires. Ils peuvent être résumés dans les relations suivantes :

$$H_1^a = \frac{e\hbar}{c}\beta \sum_i \sum_{N,N'} \gamma_N \gamma_{N'} \frac{\vec{I}_N \wedge \vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \cdot \frac{\vec{I}_{N'} \wedge \vec{r}_{iN'}}{r_{iN'}^3} \qquad (I\text{-}26a)$$

$$H_1^b = 2\beta \sum_{i,N} \gamma_N \frac{\vec{I}_N \cdot \vec{l}_{iN}}{r_{iN}^3} \qquad (I\text{-}26b)$$

$$H_2 = 2\beta\hbar \sum_{i,N} \gamma_N r_{iN}^{-5} \left[3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{iN})(\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{iN}) - (\vec{S}_i \cdot \vec{I}_N) r_{iN}^2\right] \qquad (I\text{-}26c)$$

$$H_3 = \frac{4\beta\hbar}{3} \sum_{i,N} \gamma_N A_{iN} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N \qquad (I\text{-}26d)$$

Avec :

$$A_{iN} = 4\pi\, \delta(r_{iN}) \qquad \text{Opérateur de FERMI} \qquad (I\text{-}27a)$$

$$A_{iN} = \frac{r_o}{r_{iN}^2 (r_{iN} + r_o)^2} \quad \text{Opérateur de BLINDER} \qquad (I\text{-}27b)$$

Dans ces développements, nous n'avons considéré les noyaux qu'à travers la perturbation qu'ils apportaient aux électrons. Ce procédé présente l'avantage de simplifier l'expression complète (I-15) de l'hamiltonien. Il manque cependant, dans cette manière de décrire les interactions magnétiques, les interactions purement nucléaires, comme le couplage dipôlaire :

$$H_4 = -\hbar^2 \sum_N \sum_{N' \neq N} \gamma_N \gamma_{N'} \left[3(\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{NN'})(\vec{I}_{N'} \cdot \vec{r}_{NN'}) r_{NN'}^{-5} - (\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}) r_{NN'}^{-3}\right]$$

Bien que faisant intervenir $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$, ce terme n'apporte aucune contribution dans l'étude des liquides ou des gaz : sa valeur moyenne sur toutes les orientations moléculaires est nulle. Il n'est important que dans le cas des solides.

- CHAPITRE II -

LES METHODES DE CALCUL DES CONSTANTES DE COUPLAGE

--- oOo ---

L'expérience et la théorie permettent de montrer que l'énergie d'interaction de deux spins nucléaires, pour une orientation moléculaire donnée, est de la forme :

$$E_{NN'} = h\, J_{NN'}\, \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} + h\, \vec{I}_N \cdot \vec{\vec{J}}_{NN'} \cdot \vec{I}_{N'}$$

où $\vec{\vec{J}}_{NN'}$ est un tenseur du second ordre à trace nulle. Pour des molécules en réorientation rapide où l'on n'observe qu'un effet de moyenne, le second terme de $E_{NN'}$ s'annulle et l'énergie de couplage est donnée par :

$$(E_{NN'})_{moy.} = h\, J_{NN'}\, \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} \qquad (\underline{II\text{-}1})$$

Le calcul quantique de $J_{NN'}$ consiste donc à chercher une expression de l'énergie théorique analogue à (II-1).

Les diverses méthodes (perturbation et variation) conduisent à l'énergie de perturbation du second ordre :

$$E^2 = E_{NN} + E_{NN'} + E_{N'N'} \qquad (\underline{II\text{-}2})$$

(Dans la suite de ce travail, le symbole E^2 représente l'énergie du second ordre).

Seul $E_{NN'}$ correspond au terme de couplage. E_{NN} et $E_{N'N'}$, couplage mutuel ou "self-couplage" des noyaux N et N', ne donnent pas de

contributions aux spectres de résonance nucléaire. Toutefois, ils jouent un rôle important, comme nous le verrons, dans le calcul des constantes de couplage.

L'évaluation de ces deux termes est liée au calcul des dédoublements hyperfins observés dans les spectres atomiques. Ainsi, dans une première partie, nous analyserons les principaux résultats obtenus, dans les atomes, pour le terme de contact. Puis, nous décrirons les méthodes générales utilisées pour calculer $E_{NN'}$: la méthode des perturbations et la méthode des variations.

I - CALCULS ATOMIQUES

Les opérateurs, représentant le couplage des spins électroniques et nucléaires, sont utilisés pour rendre compte des interactions hyperfines des atomes. Pour un atome hydrogénoïde, la seule contribution non nulle provient du terme de contact. Dans ce cas, l'opérateur (I-26d) peut s'écrire :

$$H_3 = \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_H A_H \vec{S} \cdot \vec{I} = \lambda A_H \vec{S} \cdot \vec{I} \qquad (II\text{-}3)$$

L'énergie du système perturbé par cette interaction est alors :

$$E = E_o + \lambda E^1 < \vec{S} \cdot \vec{I} > + \lambda^2 E^2 < (\vec{S} \cdot \vec{I}) > + \ldots \qquad (II\text{-}4)$$

où $< \vec{S} \cdot \vec{I} >$ est la valeur moyenne du produit scalaire des opérateurs de spin électronique et nucléaire. Les corrections du premier et du second ordre, respectivement E^1 et E^2 sont données par :

$$E^1 = < \varphi_o | A_H | \varphi_o > \qquad (II\text{-}5a)$$

$$E^2 = \frac{2m}{\hbar^2} < \varphi_o | A_H - E^1) F | \varphi_o > \qquad (II\text{-}5b)$$

où φ_o représente une orbitale hydrogénoïde de type s : (1s ou 2s). F est une fonction solution de l'équation différentielle :

$$\vec{V} \cdot (\varphi_o^2 \vec{V} F) = (A_H - E^1) \varphi_o^2 \qquad (II\text{-}6)$$

Par suite de l'égalité :

$$(\vec{S} \cdot \vec{I})^2 = \frac{1}{4} \vec{I} \cdot \vec{I} - \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{I}$$

(II-4) prend la forme :

$$E - E_o = \lambda < \vec{S} \cdot \vec{I} > \left[E^1 - \frac{1}{2} \lambda E^2\right] + \frac{1}{4} \lambda^2 E^2 \vec{I} \cdot \vec{I} \qquad (II-7)$$

Dans cette expression, le premier terme représente le dédoublement hyperfin observable en spectroscopie atomique. Le second terme donne le self-couplage atomique.

Divers auteurs ont résolu le problème qui consiste à calculer E^1, puis à résoudre (II-6) pour obtenir E^2 et ainsi le dédoublement hyperfin. Les différences entre les calculs proviennent de la forme adoptée pour le terme de contact.

1°) RESOLUTION DE SCHWARTZ

Les premiers développements de ce type sont dus à SCHWARTZ (22) qui utilise l'opérateur de contact sous la forme (I-27a) établie par FERMI. Dans ce cas, l'équation différentielle (II-6) en coordonnées sphériques (r, θ, φ) se réduit à une équation à une dimension :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varphi_o^2 \frac{dF}{dr}\right) = \left(\frac{\delta(r)}{r^2} - E^1\right) \varphi_o^2 \qquad (II-8)$$

dans laquelle nous avons exprimé la fonction tridimensionnelle de DIRAC en coordonnées sphériques. En posant :

$$\rho(r) = \int_o^{2\pi} \int_o^{\pi} \varphi_o^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$\eta(r) = \int_o^{r} \rho(r) \, r^2 \, dr$$

On obtient, après une première intégration :

$$\frac{dF}{dr} = \frac{\rho(o)}{r^2 \rho(r)} \left[1 - \eta(r)\right]$$

Soit, sous une forme plus condensée :

$$\frac{dF}{dr} = \rho(o)\ \frac{1 - \eta(r)}{\eta'(r)} \qquad (II\text{-}9)$$

avec :

$$\eta'(r) = \frac{d\eta(r)}{dr} = r^2\ \rho(r)$$

Ainsi, pour une orbitale hydrogénoïde 1s, les expressions :

$$\rho(r) = 4\alpha^3\ e^{-2\alpha r}$$

$$\eta(r) = 1 - e^{-2\alpha r}\ (1 + 2\alpha r + 2\alpha^2 r^2)$$

$$\frac{dF_{1s}}{dr} = \frac{1}{r^2} + \frac{2\alpha}{r} + 2\alpha^2$$

conduisent à :

$$F_{1s} = -\frac{1}{r} + 2\alpha\ \mathrm{Log}\ r + 2\alpha^2\ r \qquad (II\text{-}10)$$

De la même manière, la fonction perturbée associée à une orbitale 2s est :

$$F_{2s} = -\frac{1}{r} + 2\alpha\ \mathrm{Log}\ r + \frac{1}{2}\ \alpha^2\ r + \frac{7\alpha}{2 - \alpha r} \qquad (II\text{-}11)$$

Ainsi, on peut remarquer que (II-10) et (II-11) conduisent à une énergie du second ordre E^2 infinie. (II-5b) contient, en effet, une intégrale divergente du type :

$$\int_o^\infty e^{-2\alpha r}\ \frac{1}{r}\ \delta(r)\ dr$$

Ce résultat est essentiellement dû à la nature de la fonction de DIRAC et aux hypothèses effectuées pour établir l'hamiltonien sous la forme de FERMI.

2°) CALCULS RECENTS

Récemment, POWER et PITZER (23) ont repris les développements précédents en utilisant l'opérateur de contact déduit par BLINDER. Ces auteurs obtiennent, pour des orbitales 1s et 2s de la forme :

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\ e^{-r} \qquad \text{et} \qquad 2s = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\ (2 - r)\ e^{-r/2}$$

les fonctions :

$$F_{1s} = -\frac{2}{r_o} \text{Log} \frac{r + r_o}{r} + 4 \left[\text{Log } 2\gamma (r + r_o) + \frac{r_o}{r} \text{Log} \frac{r + r_o}{r_o} \right]$$

$$+ 4r + \text{"termes négligeables"}$$

$$F_{2s} = -\frac{2}{r_o} \text{Log} \frac{r + r_o}{r} + 4 \left[\text{Log } \gamma (r + r_o) + \frac{r_o}{r} \text{Log} \frac{r + r_o}{r} \right] \qquad \text{(II-12)}$$

$$+ r + \frac{14}{2 - r}$$

dans lesquelles r_o est la longueur définie au chapitre I et Log γ la constante d'EULER.

Ces fonctions, au voisinage de $r = 0$, se comportent comme Log r, alors que les fonctions obtenues dans le calcul précédent présentent une singularité en 1/r. Elles conduisent à des énergies du second ordre E^2 finies. Pour une orbitale 1s, on a par exemple, en unités atomiques :

$$E^1_{1s} = 4 - 8 r_o e^{2r_o} E_1 (2r_o) \qquad \text{(II-13a)}$$

$$E^2_{1s} = -\frac{8}{r_o} + 16 \text{ Log } (\gamma r_o) + 16 \text{ Log } 2 + \frac{16\pi^2}{3} - 56 \qquad \text{(II-13b)}$$

où $E_1 (r_o)$ est l'exponentielle intégrale définie par :

$$E_1 (r_o) = \int_{r_o}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

A la limite où r_o tend vers zéro, E^1_{1s} conduit à la valeur obtenue par SCHWARTZ :

$$E^1_{1s} = 4$$

Cette résolution rigoureuse est assez compliquée et les fonctions (II-12) posent des problèmes délicats de calcul d'intégrales. GRESSON, HALL et REES (24) ont indiqué une méthode qui simplifie les développements précédents sans en altérer les avantages en ce qui concerne la singularité des fonctions.

Elle consiste à paramétrer l'opérateur de BLINDER (I-27b) par un opérateur de la forme :

$$A_{iN} = K \frac{e^{-K r_{iN}}}{r_{iN}^2} \qquad \text{(II-13)}$$

où la constante K est reliée à la constante r_o par :

$$K = \frac{1}{r_c} \qquad \text{(II-14)}$$

La résolution de l'équation différentielle (II-6) s'effectue alors d'une manière totalement analogue à celle exposée dans le paragraphe précédent. La fonction F, pour une orbitale 1s, prend la forme :

$$F_{1s} = \frac{K}{K + 2\alpha} \left[- \int_r^\infty \frac{1 - e^{-Ks}}{s^2} ds + 2\alpha \text{ Log } r + 2 \alpha^2 r \right] \qquad \text{(II-15)}$$

que l'on peut rapprocher de (II-10). Les énergies E^1 et E^2 sont alors :

$$E^1_{1s} = 4 \alpha^3 \frac{K}{K + 2\alpha} \qquad \text{(II-16a)}$$

$$E^2_{1s} = - \frac{4 \alpha^3 K^2}{(K + 2\alpha)^2} \left[2\alpha \text{ Log } \frac{K + \alpha}{\alpha} + 2K \text{ Log } \frac{2(K + \alpha)}{K + 2\alpha} + \frac{(7K + 10\alpha)\alpha}{K + 2\alpha} \right] \qquad \text{(II-16b)}$$

Cette méthode présente l'avantage de conduire à des relations plus utilisables que celles obtenues par POWER et PITZER.

Pour fixer les ordres de grandeur, nous avons rassemblé, dans le tableau II, le self-couplage atomique obtenu par ces différentes méthodes :

$$J_{HH} = \frac{4}{9} \frac{\beta^2 + h^2}{h} \gamma_H^2 E^2 \qquad \text{(II-17)}$$

pour une orbitale 1s dans laquelle la charge nucléaire est prise égale à 1.

Ainsi, les deux dernières méthodes donnent le même ordre de grandeur. On peut remarquer que le self-couplage est, en valeur absolue, beaucoup plus fort que le couplage.

Auteurs	J_{HH} (H_z)
SCHWARTZ	$-\infty$
POWER - PITZER	$-0{,}288332.10^7$
GRESSON - HALL - REES	$-0{,}199819.10^7$

- TABLEAU II -

Ces calculs atomiques présentent l'intérêt de pouvoir être résolus relativement rigoureusement. Il n'en est pas de même des calculs moléculaires que nous allons envisager dans la suite de ce chapitre.

II - METHODE DES PERTURBATIONS

Si, dans cette méthode, l'énergie de perturbation du second ordre prend la forme (II-2), on ne tient pas compte directement des termes de self-couplage et on ne calcule, habituellement, que l'énergie de couplage $E_{NN'}$.

1°) FORMULES DE RAMSEY

Les premiers développements ont été effectués par RAMSEY (11). La méthode, selon le formalisme de RAYLEIGH - SCHRÖDINGER, consiste à traiter H_1^a, H_1^b, H_2 et H_3 comme perturbations de l'opérateur H_o représentant l'énergie cinétique et les interactions électrostatiques des électrons :

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \Delta_i - \sum_{i,N}\frac{Ze^2}{r_{iN}} + \sum_i \sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (II\text{-}18)$$

H_1^a donne une contribution au premier ordre du développement de perturbation, tandis que H_1^b, H_2 et H_3 n'interviennent qu'au second ordre. On obtient ainsi les énergies :

$$E^1 = \langle o|H_1^a|o\rangle$$

$$E^2 = -\sum_n{}' \frac{\langle o|H_1^b + H_2 + H_3|n\rangle\langle n|H_1^b + H_2 + H_3|o\rangle}{E_n - E_o} \qquad (II\text{-}19)$$

où $|0>$ est la fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental correspondant à l'énergie E_o, $|n>$ étant celle des états excités E_n. Le symbole Σ'_n signifie que l'on effectue la sommation sur les états d'énergie E_n en excluant l'état fondamental.

En toute généralité, cette dernière expression exige le calcul de six termes. Cependant, il n'existe pas de termes couplés entre l'opérateur orbital H_1^b et les opérateurs de spin : les éléments de matrice de H_1^b non nuls sont multipliés par des éléments de matrice nuls de H_2 et H_3 et inversement.

D'autre part, le terme croisé entre H_2 et H_3 ne conduit qu'à une contribution anisotrope. Ainsi, seuls subsistent trois termes conformément au tableau III (25).

	Termes orbitaux		Termes de spin	
	H_1^a	H_1^b	H_2	H_3
H_1^a	Isotrope Anisotrope 1er ordre			
H_1^b		Isotrope Anisotrope 2ème ordre	0	0
H_2		0	Isotrope Anisotrope 2ème ordre	Anisotrope 2ème ordre
H_3		0	Anisotrope 2ème ordre	Isotrope 2ème ordre

- TABLEAU III -

Origine du couplage nucléaire spin-spin

La constante de couplage prend la forme :

$$J_{NN'} = J^{1a}_{NN'} + J^{1b}_{NN'} + J^{2}_{NN'} + J^{3}_{NN'}$$

où chaque terme est donné par les expressions :

$$J^{1a}_{NN'} = \frac{4}{3h}\frac{e\hbar}{c}\beta\,\gamma_N\,\gamma_{N'} < 0|\sum_i \frac{\vec{r}_{iN}\cdot\vec{r}_{iN'}}{r_{iN}^3\,r_{iN'}^3}|0> \qquad \text{(II-20a)}$$

$$J^{1b}_{NN'} = -\frac{8}{3h}\beta^2\hbar^2\,\gamma_N\,\gamma_{N'}\sum_n{}' \frac{< 0|\sum_i \frac{\vec{r}_{iN}\wedge\vec{v}_i}{r_{iN}^3}|n><n|\sum_j \frac{\vec{r}_{jN'}\cdot\vec{v}_j}{r_{jN'}^3}|0>}{E_n - E_o} \qquad \text{(II-20b)}$$

$$J^{2}_{NN'} = -\frac{2}{3h}(2p\hbar)^2\,\gamma_N\,\gamma_{N'}\sum_n{}' \frac{1}{E_n - E_o}\Big\{< 0|\sum_i\left[3(\vec{S}_i\cdot\vec{r}_{iN})\vec{r}_{iN} - \vec{S}_i\,r_{iN}^2\right]r_{iN}^{-5}|n>$$

$$\cdot\,< n|\sum_j\left[3(\vec{S}_j\cdot\vec{r}_{jN'})\vec{r}_{jN'} - \vec{S}_j\,r_{jN'}^2\right]r_{jN'}^{-5}|0>\Big\} \qquad \text{(II-20c)}$$

$$J^{3}_{NN'} = -\frac{2}{3h}\left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2\gamma_N\,\gamma_{N'}\sum_n{}' \frac{< 0|\sum_i \delta(r_{iN})\vec{S}_i|n><n|\sum_j \delta(r_{jN'})\vec{S}_j|0>}{E_n - E_o} \qquad \text{(II-20d)}$$

Ces relations permettent théoriquement d'obtenir rigoureusement les diverses contributions aux constantes de couplage. En pratique, elles sont d'un emploi difficile car elles nécessitent la connaissance des états excités de la molécule.

Seul $J^{1a}_{NN'}$ peut être calculé commodément. Les valeurs correspondantes, obtenues pour la molécule d'hydrogène deutérié, sont données dans le tableau IV où nous avons également porté la charge nucléaire effective α et la distance interatomique R. On constate une faible dispersion des résultats qui oscillent autour de zéro :

Fonction d'onde $\|0>$	α	R u. a.	J^{1a}_{HD} Hertz
HEITLER - LONDON (26)	1	1,643	0,019
WANG (27)	1,166	1,406	0,038
COULSON (28)	1,197	1,384	- 0,050
L.C.A.O.	1,2	1,398	- 0,065
WEINBAUM (29)	1,193	1,398	- 0,029

- TABLEAU IV -

certains étant positifs, d'autres négatifs. Ils sont cependant plus faibles que ceux obtenus par ISHIGURO (30) : - 0,254 H_z et STEPHEN (31). Ce dernier auteur obtient des valeurs 100 fois plus fortes que les nôtres à partir des mêmes fonctions d'onde (1,05 H_z et 1,613 H_z respectivement pour une fonction d'onde HEITLER - LONDON et L.C.A.O.). Il semble que la seule explication à cette divergence doive être recherchée dans une erreur de calcul numérique.

Etant donné la valeur expérimentale (42,94 H_z (32)), on peut conclure que cette contribution est négligeable.

2°) APPROXIMATION DE L'ENERGIE MOYENNE

Pour déterminer plus commodément les autres termes de (I-31), on a souvent recours à l'approximation de l'énergie d'excitation moyenne. Elle consiste à remplacer les dénominateurs $(E_n - E_o)$ par une énergie moyenne ΔE. La sommation sur les états excités n ne portant alors que sur le numérateur, on obtient, par la règle de multiplication matricielle, les relations :

$$J^{1b}_{NN'} = -\frac{2}{3h}(2\beta^{\dagger}h)^2 \frac{\gamma_N \gamma_{N'}}{{}^{1b}\Delta E} \langle O | \sum_{i,j} \frac{\vec{r}_{iN} \wedge \vec{\nabla}_i}{r_{iN}^3} \cdot \frac{\vec{r}_{jN'} \wedge \vec{\nabla}_j}{r_{jN'}^3} | O \rangle \qquad (\text{II-21a})$$

$$J^{2}_{NN'} = -\frac{2}{3h}(2\beta^{\dagger}h)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{{}^{2}\Delta E} \langle O | \sum_{i,j} \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{iN})\vec{r}_{iN} - \vec{S}_i r_{iN}^2}{r_{iN}^5} \cdot \frac{3(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{jN'})\vec{r}_{jN'} - \vec{S}_j r_{jN'}^2}{r_{jN'}^5} | O \rangle \qquad (\text{II-21b})$$

$$J^{3}_{NN'} = -\frac{2}{3h}\left(\frac{16\pi\beta^{\dagger}h}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{{}^{3}\Delta E} \langle O | \sum_{i,j} \delta(r_{iN})\, \delta(r_{jN'})\, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j | O \rangle \qquad (\text{II-21c})$$

où les fonctions $|n\rangle$ ont alors disparu. Cette approximation présente certaines difficultés (33) (34). En effet, l'énergie de perturbation du second ordre pour un opérateur H s'écrit :

$$E^2 = -\sum_n{}' \frac{\langle O|H|n\rangle\langle n|H|O\rangle}{E_n - E_o} \qquad (\text{II-22})$$

$(E_n - E_o)$ est positif car E_o est l'énergie de l'état fondamental. Il en est de même du numérateur de (II-22) à cause de l'hermiticité de H. Donc, chaque terme de la somme a le même signe.

Après contraction, (II-22) devient :

$$E^2 = -\frac{1}{\Delta E}\left\{ \langle 0|H^2|0\rangle - \left[\langle 0|H|0\rangle\right]^2 \right\} \qquad \text{(II-23)}$$

où le second terme est nul par suite de l'intégration sur les coordonnées de spin. Dans le cas des constantes de couplage, l'opérateur H est la somme de deux termes H_N et $H_{N'}$, et (II-22) s'écrit :

$$E^2 = -\sum_n{}' \left\{ \frac{\langle 0|H_N|n\rangle\langle n|H_N|0\rangle}{E_n - E_o} + \frac{\langle 0|H_{N'}|n\rangle\langle n|H_{N'}|0\rangle}{E_n - E_o} + 2\,\frac{\langle 0|H_N|n\rangle\langle n|H_{N'}|0\rangle}{E_n - E_o} \right\}$$

E^2 est donc bien de la forme (II-2).

On voit donc que la méthode de contraction qui s'applique à l'énergie totale du second ordre n'est pas forcément valable pour le terme de couplage, le numérateur de $E_{NN'}$ pouvant être alternativement positif ou négatif. Ainsi, cette approximation ne s'applique que dans certains cas particuliers (35). Elle conduit cependant à des résultats qualitatifs intéressants pour la compréhension du mécanisme de couplage, d'où son succès, tant dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires que dans celui de la méthode des liaisons de valence.

Dans la suite, nous n'envisagerons que le calcul du terme de contact de FERMI par la méthode des orbitales moléculaires. Comme le montrent les évaluations de RAMSEY (tableau V), ce terme est prépondérant. Les développements effectués à l'aide de la méthode des liaisons de valence ont suivi une évolution analogue à ceux de la méthode des orbitales moléculaires (36).

3°) UTILISATION DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES

En utilisant la relation (II-21c) et en prenant comme fonction d'onde $|0\rangle$ un déterminant unique de SLATER, Mc CONNELL (37) obtient :

$$J^3_{NN'} = \frac{1}{h} \left(\frac{16\pi\beta h}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{3\Delta E} \sum_{k,l}^{occ.} \psi_k(N) \psi_l(N) \psi_k(N') \psi_l(N') \qquad (II\text{-}24)$$

où $\psi_k(N)$ est la valeur de l'orbitale moléculaire k au noyau N. La double sommation s'effectue sur les niveaux occupés dans l'état fondamental. On a pu montrer (38), à l'aide des matrices densité biélectroniques, que la constante de couplage ainsi calculée est proportionnelle à la différence de deux probabilités : $P^{\alpha\alpha}(N,N')$ probabilité de trouver un électron avec le spin α au noyau N tandis que l'autre se trouve simultanément en N' avec le spin α et $P^{\alpha\beta}(N,N')$ probabilité analogue mais où le second électron a le spin β. Ainsi $J^3_{NN'}$ est proportionnelle à l'excès de spin β en N' par rapport au spin α lorsqu'en N il y a un spin α. Ce résultat est à rapprocher de l'écart à l'appariement parfait obtenu par la méthode des liaisons de valence.

Pour une orbitale moléculaire combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.), en négligeant les intégrales autres que celles faisant intervenir les centres N et N', (II-24) devient :

$$J^3_{NN'} = \frac{1}{4h} \left(\frac{16\pi\beta h}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{3\Delta E} \Phi^2_N(o) \Phi_{N'}(o) P^2_{NN'} \qquad (II\text{-}25)$$

où $\Phi_N(o)$ et $\Phi_{N'}(o)$ sont les valeurs des orbitales atomiques à leur centre et $P_{NN'}$ l'indice de liaison.

Ces relations présentent l'inconvénient de conduire à des constantes de couplage toujours positives, ce qu'infirme l'expérience. Ainsi, POPLE et SANTRY (39) ont-ils repris ce formalisme sans effectuer l'approximation de l'énergie moyenne. Ils obtiennent :

$$J^3_{NN'} = -\frac{64\,h}{9} \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_k^{occ.} \sum_l^{non\ occ.} \frac{1}{3\Delta E_{kl}} \psi_k(N) \psi_l(N) \psi_k(N') \psi_l(N')$$

(II-26)

La double sommation sur k et l s'effectue respectivement sur les orbitales moléculaires occupées et non occupées. ΔE_{kl} est l'énergie de transition entre les niveaux k et l. Avec les mêmes approximations que pour (II-25), cette relation devient :

$$J^3_{NN'} = \frac{16\,h}{9} \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} \Phi^2_N(o) \Phi^2_{N'}(o) \pi_{NN'}$$

où : $$\pi_{NN'} = 4 \sum_{k}^{\text{occ.}} \sum_{l}^{\text{non occ.}} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_l} c_{kN} c_{kN'} c_{lN} c_{lN'}$$

est la polarisabilité mutuelle des orbitales ψ_k et ψ_l. Cette méthode présente l'avantage de ne pas conduire obligatoirement à un signe positif pour les constantes de couplage. Divers auteurs ont utilisés ces relations principalement avec la méthode d'HOFFMANN (40). La différence essentielle entre ces calculs réside dans les approximations faites, soit sur ΔE_{kl} (41), soit sur le calcul des valeurs des fonctions (42).

Plus récemment, POPLE, Mc IVER et OSTLUND (43) ont développé une méthode de perturbation finie, basée sur l'utilisation du théorème d'HELLMAN-FEYNMANN. Elle consiste à calculer la fonction perturbée de l'opérateur :

$$H = H_o + \mu_N H'_N$$

$$H'_N = \frac{16\pi}{3} \beta \sum_i \delta(r_{iN}) S_{iz}$$

pour des valeurs discrètes du paramètre μ_N. La constante de couplage s'exprime alors en fonction de la dérivée :

$$J_{NN'} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_N \gamma_{N'} \left[\frac{\partial}{\partial \mu_N} < \psi(\mu_N) | H'_{N'} | \psi(\mu_N) > \right]_{\mu_N = 0}$$

Le fait que tous les calculs s'effectuent numériquement permet d'étudier des molécules ayant un assez grand nombre d'atomes.

On trouve un très grand nombre d'articles sur l'utilisation de ces méthodes approchées, la raison principale semble être la facilité du calcul. Par contre, très peu d'auteurs, à la suite de LOEVE et SALEM (44) ont utilisé la formule (II-20d) de RAMSEY, mais avec, toutefois, une base incomplète. La principale difficulté réside dans la détermination rigoureuse du dénominateur qui s'écrit :

$$^3\Delta E_{kl} = \epsilon_l - \epsilon_k - J_{kl}$$

ϵ_k et ϵ_l étant les "énergies" des orbitales, ψ_k et ψ_l et J_{kl} l'intégrale de COULOMB biélectronique. Les résultats obtenus par LOEVE et SALEM ainsi que ceux de divers autres auteurs (45) (46), semblent concorder avec l'expérience. Cependant, lorsque l'on augmente le nombre d'états

excités dans la sommation, des contributions très grandes et de signe opposé apparaissent (47), aucune convergence ne pouvant être mise en évidence (48). Comme le montrent les calculs de C.M. DUTTA, N.C. DUTTA et DAS (49), l'inclusion du spectre continu doit jouer un rôle important.

III - METHODE DES VARIATIONS

Contrairement à la méthode des perturbations, très peu d'auteurs ont utilisé la méthode des variations. Ceci est dû, en partie, aux difficultés de calcul et de choix d'une fonction de variation. Ainsi, les seuls résultats que l'on trouve sont-ils relatifs à la molécule d'hydrogène deutérié.

La méthode consiste à calculer l'énergie de perturbation du second ordre à l'aide d'une fonction dépendant d'un certain nombre de paramètres variationnels. Leur détermination s'effectue en utilisant les conditions de minimum de la fonctionnelle calculée.

Dans le cas des constantes de couplage, deux techniques générales ont été utilisées. La première consiste à minimiser l'énergie de "self-couplage" E_{NN} et à calculer $E_{NN'}$ avec les paramètres ainsi déterminés (30) (50). Dans la seconde méthode (31) (51) (52), les auteurs ne calculent que l'énergie de couplage $E_{NN'}$. Les paramètres c_i sont alors déterminés en utilisant la condition habituelle :

$$\frac{\partial E_{NN'}}{\partial c_i} = 0$$

Il faut noter que dans ce cas, comme nous le montrerons, il ne s'agit pas d'un minimum, mais simplement d'un état stationnaire.

Les diverses fonctions de variation utilisées sont construites sur la forme générale :

$$|\psi> = \left[1 + \sum_{i,N} f_{iN} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N\right] |0>$$

où f_{iN} est la fonction des coordonnées d'espace de l'électron i qui dépend des paramètres variationnels. Suivant les auteurs, f_{iN} s'écrit :

DAS et BERSOHN (50) $\quad f_{iN} = \sum_p \sum_q c_{pq} \lambda_i^p \mu_i^q$

STEPHEN (31) $\quad f_{iN} = c_1 \delta(r_{iN}) + c_2 r_{iN}^2$

O'REILLY (51) $\quad f_{iN} = c_1 \delta(r_{iN}) + c_2 z_{iN}$

Dans ces expressions λ_i et μ_i sont les coordonnées elliptiques de l'électron, z_{iN} est la coordonnée cartésienne suivant l'axe de la liaison NN'.

ISHIGURO (30) emploie une fonction plus générale que les précédentes :

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i^o \textcircled{H}_o \chi_o + \sum_{N,i} c_{iN} \textcircled{H}_i \chi_N$$

où φ_i, $\textcircled{H}_o$ et χ_o sont respectivement les fonctions d'espace, de spin électronique et de spin nucléaire représentant l'état fondamental de la molécule, les paramètres variationnels étant c_{iN}.

Les résultats, sur la molécule d'hydrogène deutérié, obtenus par ces auteurs, sont rassemblés dans le tableau V. Nous y avons également mentionné l'estimation faite par RAMSEY des contributions à la constante de couplage, à l'aide de la méthode des perturbations.

Auteurs	Fonction d'onde $\|0>$	J^{1b}_{HD}	J^{2}_{HD}	J^{3}_{HD}
DAS - BERSOHN (50)	O. M.			28,30
ISHIGURO (30)		0,354	0,202	36,837
STEPHEN (31)	V. b.	0,41	47,68	
	O. M.	0,46	47,49	
O'REILLY (51)	HEITLER - LONDON			33,2
RAMSEY (11)	JAMES - COOLIDGE $\Delta E = 1,4$ Rydberg.	$\simeq 0,5$	3	40

- TABLEAU V -

On remarque une bonne concordance des valeurs pour ce qui concerne l'appréciation de l'ordre de grandeur des termes. Ceci justifie l'approximation habituellement utilisée de ne considérer que le terme de contact. Nous ferons de même dans la suite de ce travail.

Parmi toutes les formulations proposées, celle d'O'REILLY présente l'avantage de se rapprocher de la méthode des perturbations. En effet, il obtient l'expression :

$$J^3_{NN'} = \left(\frac{8\pi e^2 \hbar}{3mc}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{\langle \psi_o | \delta(r_{1N}) \, \delta(r_{2N'}) | \psi_o \rangle}{\Delta E} \qquad (II\text{-}27)$$

avec :

$$\Delta E = \frac{\Delta E^{FZ}}{1 - \frac{\Delta E^{ZZ}}{4 \, \Delta E^{FZ}}} \qquad (II\text{-}28)$$

ΔE^{FZ} et ΔE^{ZZ} étant des intégrales calculables pour une fonction ψ_o de l'état fondamental de la molécule. Cette relation est très semblable à (II-21c) et pourrait permettre une évaluation de l'énergie d'excitation moyenne. La méthode présente cependant certaines difficultés que nous examinerons dans le chapitre suivant.

--- oOo ---

- CHAPITRE III -

ETUDE DE L'ETAT STATIONNAIRE DE L'ENERGIE DE COUPLAGE

(Méthode I)

--- oOo ---

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, plus de 95 % de la constante de couplage provient du terme de contact. Nous ne calculerons donc que ce terme.

Après avoir établi les équations générales de la méthode de double perturbation-variation, nous développerons une méthode basée sur la condition :

$$\frac{\partial J_{NN'}}{\partial c_i} = 0$$

Une analyse critique des résultats obtenus pour la molécule d'hydrogène deutérié nous conduira à envisager des méthodes plus satisfaisantes.

I - EXPRESSIONS GENERALES DE L'ENERGIE PERTURBEE

1°) HAMILTONIEN

Ne considérant que la perturbation apportée, au système moléculaire, par l'interaction de contact, l'opérateur hamiltonien peut s'écrire :

$$H = H_{OC} + H_3$$

où H_{00} est l'opérateur du système électronique non perturbé (II-18) rendant compte de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons. H_3 est le terme de contact (I-26d). Les calculs de ce chapitre reposeront essentiellement sur la forme de FERMI (I-27a). Cependant, pour plus de généralité, nous n'expliciterons cet opérateur que lorsque les développements l'exigeront.

Nous ne prendrons en compte, dans la molécule, que la perturbation apportée par les deux noyaux N et N' dont on calcule la constante de couplage. Ainsi, H_3 s'écrit :

$$H_3 = \frac{4\beta\hbar}{3} \sum_i \left[\gamma_N A_{iN} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_N + \gamma_{N'} A_{iN'} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_{N'} \right]$$

En outre, LONGUET-HIGGINS (53) a montré que le tenseur de couplage était isotrope, ce qui nous permettra de n'effectuer le calcul que sur une composante. Nous adopterons les notations suivantes :

$$H_{10} = \sum_i A_{iN} S_{iz} \qquad \text{(III-1a)}$$

$$H_{01} = \sum_i A_{iN'} S_{iz} \qquad \text{(III-1b)}$$

$$\mu = \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_N I_{Nz} \qquad \text{(III-1c)}$$

$$\nu = \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_{N'} I_{N'z} \qquad \text{(III-1d)}$$

A_{iN} et $A_{iN'}$ étant donnés par (I-27a). L'opérateur hamiltonien du système du système s'écrit alors :

$$H = H_{00} + \mu H_{10} + \nu H_{01} \qquad \text{(III-2)}$$

Les indices permettent, dans ces expressions, de repérer plus facilement la nature de la perturbation.

Suivant le formalisme de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER (54), la méthode des perturbations consiste à développer la fonction d'onde du système perturbé et son énergie sous la forme :

$$\psi = \sum_{n=0} \sum_{m=0} \mu^n \nu^m |n\,m> \qquad \text{(III-3)}$$

$$E = \sum_{n=0} \sum_{m=0} \mu^n \nu^m E_{nm} \qquad \text{(III-4)}$$

où $|00>$ et E_{00} sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie du système non perturbé.

2°) EQUATIONS DE PERTURBATION

L'équation du système perturbé peut s'écrire :

$$H\,\psi = E\,\psi \qquad \text{(III-5)}$$

soit :
$$(H - E)\psi = 0$$

et, à l'aide de (III-2), (III-3) et (III-4) :

$$(H - E)\,\psi = \sum_{n=0} \sum_{m=0} \mu^n \nu^m \Big[H_{00}|n\,m> + (1 - \delta_{n0})\, H_{10}|(n-1)m> + (1 - \delta_{m0})\, H_{01}|n\,(m-1)> - \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{m} E_{ij}|(n-i)\,(m-j)> \Big] = 0$$

Cette équation devant être vérifiée quels que soient μ et ν, les fonctions $|nm>$ doivent être solutions des équations aux dérivées partielles :

$$(H_{00} - E_{00})|00> = 0 \qquad \text{(III-6a)}$$

$$H_{00}|n\,0> + H_{10}|(n-1)0> - \sum_{i=0}^{n} E_{i0}|(n-i)0> = 0 \qquad \text{(III-6b)}$$

$$H_{00}|0\,m> + H_{01}|0(m-1)> - \sum_{j=0}^{m} E_{0j}|0(m-j)> = 0 \qquad \text{(III-6c)}$$

$$H_{00}|n\,m> + H_{10}|(n-1)m> + H_{01}|n(m-1)> - \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{m} E_{ij}|(n-i)\,(m-j)> = 0 \qquad \text{(III-6d)}$$

dont la première n'est autre que l'équation de SCHRÖDINGER du système non perturbé.

3°) ENERGIES PERTURBEES

La méthode des variations conduit à définir une grandeur E par l'expression :

$$\langle \psi | (H - E) | \psi \rangle = 0 \qquad \text{(III-7)}$$

qui tient compte de la normalisation de la fonction ψ. Dans le cas où ψ est solution de l'équation (III-5), E est l'énergie du système perturbé. En général, ψ n'est pas une fonction rigoureuse et la valeur minimale de E ne constitue qu'une valeur approchée par excès de l'énergie réelle.

En utilisant les relations (III-2), (III-3) et (III-4), (III-7) devient :

$$\begin{aligned}\langle \psi | (H - E) | \psi \rangle = \sum_{n=0} \sum_{m=0} \mu^n \nu^m \sum_{r=0}^{n} \sum_{s=0}^{m} \Big\{ & \langle rs | H_{00} | (n - r)\ (m - s) \rangle \\ & + \left[1 - \delta_{(n-r)0}\right] \langle rs | H_{10} | (n-r-1)(m-s) \rangle \\ & - \left[1 - \delta_{(m-s)0}\right] \langle rs | H_{01} | (n-r)(m-s-1) \rangle \\ & - \sum_{i=0}^{n-r} \sum_{j=0}^{m-s} E_{ij} \langle rs \mid (n-i-r)\ (m-j-s) \rangle \Big\}\end{aligned}$$

Cette expression devant être nulle quels que soient μ et ν, les divers ordres de l'énergie de perturbation sont donnés par :

$$\begin{aligned}E_{nm} = \sum_{n=0}^{n} \sum_{s=0}^{m} \Big\{ & \langle rs | H_{00} | (n-r)\ (m-s) \rangle \\ & + \left[1 - \delta_{(n-r)0}\right] \langle rs | H_{10} | (n-r-1)\ (m-s) \rangle \\ & + \left[1 - \delta_{(m-s)0}\right] \langle rs | H_{01} | (n-r)\ (m-s-1) \rangle \\ & - \sum_{i=0}^{n-r} \sum_{j=0}^{m-s} \left[1 - \delta_{r0}\, \delta_{s0}\, \delta_{in}\, \delta_{jm}\right] E_{ij} \langle rs | (n-r-i)\ (m-s-j) \rangle \Big\}\end{aligned}$$

si la fonction d'onde non perturbée est normalisée à l'unité :

$$< 00|00 > = 1$$

Sous forme développée, les énergies de perturbation jusqu'à l'ordre 2 sont :

$$E_{00} = < 00|H_{00}|00 >$$

$$E_{10} = < 00|H_{00} - E_{00}|10 > + < 10|H_{00} - E_{00}|00 > + < 00|H_{10}|00 >$$

$$E_{01} = < 00|H_{00} - E_{00}|01 > + < 01|H_{00} - E_{00}|00 > + < 00|H_{01}|00 >$$

$$E_{20} = < 00|H_{00} - E_{00}|20 > + < 20|H_{00} - E_{00}|00 > + < 10|H_{00} - E_{00}|10 >$$
$$+ < 00|H_{10} - E_{10}|10 > + < 10|H_{10} - E_{10}|00 >$$

$$E_{02} = < 00|H_{00} - E_{00}|02 > + < 02|H_{00} - E_{00}|00 > + < 01|H_{00} - E_{00}|01 >$$
$$+ < 00|H_{01} - E_{01}|01 > + < 01|H_{01} - E_{01}|00 >$$

$$E_{11} = < 00|H_{00} - E_{00}|11 > + < 11|H_{00} - E_{00}|00 >$$
$$+ < 01|H_{00} - E_{00}|10 > + < 10|H_{00} - E_{00}|01 >$$
$$+ < 00|H_{10} - E_{10}|01 > + < 01|H_{10} - E_{10}|00 >$$
$$+ < 00|H_{01} - E_{01}|10 > + < 10|H_{01} - E_{01}|00 >$$

Dans le cas où $|00 >$ est fonction propre de H_{00} et satisfait donc à (III-6a), les relations précédentes se simplifient pour donner :

$$E_{00} = < 00|H_{00}|00 > \qquad \text{(III-8a)}$$

$$E_{10} = < 00|H_{10}|00 > \qquad \text{(III-8b)}$$

$$E_{01} = < 00|H_{01}|00 > \qquad \text{(III-8c)}$$

$$E_{20} = \langle 10|H_{00} - E_{00}|10\rangle + \langle 00|H_{10} - E_{10}|10\rangle + \langle 10|H_{10} - E_{10}|00\rangle \qquad \text{(III-8d)}$$

$$E_{02} = \langle 01|H_{00} - E_{00}|01\rangle + \langle 00|H_{01} - E_{01}|01\rangle + \langle 01|H_{01} - E_{01}|00\rangle \qquad \text{(III-8e)}$$

$$E_{11} = \langle 01|H_{00} - E_{00}|10\rangle + \langle 10|H_{00} - E_{00}|01\rangle + \langle 00|H_{10} - E_{10}|01\rangle + \langle 01|H_{10} - E_{10}|00\rangle + \langle 00|H_{01} - E_{01}|10\rangle + \langle 10|H_{01} - E_{01}|00\rangle \qquad \text{(III-8f)}$$

Ainsi, le fait que $|00\rangle$ soit fonction propre de H_{00} entraîne que $|20\rangle$, $|02\rangle$ et $|11\rangle$ n'interviennent plus respectivement dans E_{20}, E_{02} et E_{11}.

Cette méthode de calcul des énergies de perturbation est totalement analogue à celle utilisée par GUY et HARRAND (55) pour les polarisabilités moléculaires et par TILLIEU et GUY pour les susceptibilités magnétiques (56).

4°) CALCUL DE E_{10} ET E_{01}

Une autre simplification importante intervient dans le cas particulier des constantes de couplage lorsque l'on étudie des molécules à couches complètes : les énergies de perturbation du premier ordre E_{10} et E_{01} sont nulles. Nous prendrons, comme exemple, la molécule d'hydrogène, dont la fonction d'onde non perturbée est de la forme :

$$|00\rangle = |\varphi_o \, \Phi_S^o\rangle$$

où

$$\Phi_S^o = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)\right]$$

est une fonction antisymétrique des coordonnées de spin des électrons.

L'énergie du premier ordre est, d'après (III-8b) et (III-1a) :

$$E_{10} = \langle 00 | \sum_i A_{iN} S_{iz} | 00 \rangle \qquad \text{(III-9)}$$

Or, l'action de l'opérateur $\vec{S}_i$ sur la fonction singulet Φ_S^o est :

$$S_{ix} \Phi_S^o = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\Phi_T^{-1} - \Phi_T^1)$$

$$S_{iy} \Phi_S^o = \mp \frac{i}{2\sqrt{2}} (\Phi_T^{-1} + \Phi_T^1)$$

$$S_{iz} \Phi_S^o = \mp \frac{1}{2} \Phi_T^o$$

où Φ_T^o, Φ_T^1 et Φ_T^{-1} sont les fonctions de spin de l'état triplet. Ainsi, (III-9) devient :

$$E_{10} = \frac{1}{2} \left\{ \langle \varphi_{00} | A_{1N} | \varphi_{00} \rangle \langle \Phi_S^o | \Phi_T^o \rangle - \langle \varphi_{00} | A_{2N} | \varphi_{00} \rangle \langle \Phi_S^o | \Phi_T^o \rangle \right\}$$

qui est nulle par suite de l'orthogonalité des fonctions de spin. On vérifierait aisément qu'il en est de même pour les composantes suivant x et y. Ce résultat, également valable pour E_{01}, est dû au fait que, dans une molécule à couches complètes, la fonction d'onde de l'état fondamental est fonction propre de S^2 et S_z avec la valeur propre zéro.

L'énergie perturbée totale au second ordre prend alors la forme, par suite de l'iostropie de E_{20}, E_{02} et E_{11} :

$$E = E_{00} + \frac{16 \beta^2 \hbar^2}{9} \left[\gamma_N^2 \vec{I}_N \cdot \vec{I}_N E_{20} + \gamma_{N'}^2 \vec{I}_{N'} \cdot \vec{I}_{N'} E_{02} + \gamma_N \gamma_{N'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} E_{11} \right] \qquad \text{(III-10)}$$

où E_{20}, E_{02} et E_{11} sont donnés par :

$$E_{20} = \langle 10 | H_{00} - E_{00} | 10 \rangle + \langle 00 | H_{10} | 10 \rangle + \langle 10 | H_{10} | 00 \rangle \qquad \text{(III-11a)}$$

$$E_{02} = \langle 01 | H_{00} - E_{00} | 01 \rangle + \langle 00 | H_{01} | 01 \rangle + \langle 01 | H_{01} | 00 \rangle \qquad \text{(III-11b)}$$

$$E_{11} = \langle 01|H_{00} - E_{00}|10\rangle + \langle 10|H_{00} - E_{00}|01\rangle$$

$$+ \langle 00|H_{10}|01\rangle + \langle 01|H_{10}|00\rangle \qquad \text{(III-11c)}$$

$$+ \langle 00|H_{01}|10\rangle + \langle 10|H_{01}|00\rangle$$

et, par identification avec (II-1), la constante de couplage est :

$$J_{NN'} = \frac{16\ \beta^2\ \hbar^2}{9h}\ \gamma_N\ \gamma_{N'}\ E_{11} \qquad \text{(III-12)}$$

Son évaluation nécessite, d'après (III-11c), la connaissance des fonctions perturbées $|10\rangle$ et $|01\rangle$ que nous allons déterminer.

II - ETUDE DES EQUATIONS DE PERTURBATION

1°) CHOIX D'UNE FONCTION DE SPIN

Les fonctions perturbées $|10\rangle$ et $|01\rangle$ sont solutions des équations (III-6b) et (III-6c). Nous effectuerons, dans la suite, les développements sur $|10\rangle$. Une permutation d'indice permet d'obtenir $|01\rangle$. En tenant compte du fait que E_{10} est nul, (III-6b) s'écrit :

$$(H_{00} - E_{00})|10\rangle + H_{10}|00\rangle = 0$$

En explicitant l'opérateur H_{10} et la fonction d'onde $|00\rangle$ de la molécule d'hydrogène, on obtient :

$$(H_{00} - E_{00})|10\rangle + (A_{1N}\ S_{1z} + A_{2N}\ S_{2z})|\varphi_0\ \Phi_S^\circ\rangle = 0$$

Soit :

$$(H_{00} - E_{00})|10\rangle + \frac{1}{2}\ (A_{1N} - A_{2N})|\varphi_0\ \Phi_T^\circ\rangle = 0$$

Comme $(H_{00} - E_{00})$ ne dépend pas du spin, on voit qu'il est commode de prendre $|10\rangle$ sous la forme :

$$|10\rangle = \frac{1}{2}\ |\varphi_{10}\ \Phi_T^\circ\rangle \qquad \text{(III-13)}$$

où φ_{10} est une fonction des coordonnées d'espace des électrons. Ainsi, on peut éliminer le spin de l'équation précédente qui devient :

$$(H_{00} - E_{00})|\varphi_{10}> + (A_{1N} - A_{2N})|\varphi_0> = 0 \qquad (III\text{-}14)$$

et ne comporte que des termes portant sur les coordonnées d'espace des électrons.

D'une manière analogue, on obtiendrait pour les composantes suivant x et y des fonctions de spin faisant intervenir Φ_T^1 et Φ_T^{-1}.

Il faut remarquer que l'antisymétrie du second terme de (III-14) entraîne que $|\varphi_{10}>$ soit antisymétrique par rapport à l'échange des électrons 1 et 2. Le problème consiste maintenant à déterminer $|\varphi_{10}>$ solution de (III-14).

2°) TECHNIQUE DE LA FONCTION $\mathcal{F}$

L'équation différentielle (III-14) est très difficile à résoudre dans le cas général. On peut souvent simplifier le problème en utilisant une technique classique pour ce type d'équation et employée par DALGARNO et LEWIS (57). Elle consiste à effectuer la substitution :

$$|\varphi_{10}> = \mathcal{F}_{10}|\varphi_0> \qquad (III\text{-}15)$$

où $\mathcal{F}_{10}$ est une fonction antisymétrique des coordonnées d'espace des électrons.

Cette substitution, qui simplifie les calculs, ne doit être utilisée toutefois qu'avec beaucoup de précautions lorsque la fonction φ_0 possède des surfaces nodales. Dans ce cas, en effet, la résolution de (III-14) peut entraîner la présence de singularité dans $\mathcal{F}_{10}$ (58). Ceci ne se produit pas pour les fonctions d'onde envisagées dans ce travail qui sont formées d'orbitales atomiques 1s.

Avec (III-15), le premier terme de (III-14) s'écrit :

$$(H_{00} - E_{00})\,\mathcal{F}_{10}|\varphi_0> = [H_{00}, \mathcal{F}_{10}]|\varphi_{00}>$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\,[\sum_i \Delta_i, \mathcal{F}_{10}]|\varphi_0>$$

car $\mathcal{F}_{10}$ commute avec l'énergie potentielle à condition qu'il ne contienne pas d'opérateur différentiel. L'équation différentielle (III-13) est alors :

$$\left[\sum_i \Delta_i,\ \mathcal{F}_{10}\right]|\varphi_0> - \frac{2m}{\hbar^2}\,(A_{1N} - A_{2N})|\varphi_0> = 0 \qquad \text{(III-16)}$$

D'après les remarques précédentes sur la symétrie de $\mathcal{F}_{10}$, on peut écrire, pour le cas de deux électrons :

$$\mathcal{F}_{10}\ (1,\ 2) = \frac{2m}{\hbar^2}\left[F_N(1) - F_N(2)\right] \qquad \text{(III-17)}$$

et (III-16) devient :

$$\left\{\left[\Delta_1,\ F_N(1)\right] - A_{1N}\right\}|\varphi_0> = \left\{\left[\Delta_2,\ F_N(2)\right] - A_{2N}\right\}|\varphi_0> \qquad \text{(III-18)}$$

Il n'est pas possible, en général, de simplifier davantage cette équation. Un cas particulier intéressant est celui d'une fonction d'onde $\varphi_{00}\ (1,\ 2)$ produit simple de deux orbitales monoélectroniques $\varphi_0(1)$ et $\varphi_0(2)$. On peut alors séparer (III-18) en deux équations monoélectroniques, en multipliant à gauche par $<\varphi_0(2)|$, (III-18) s'écrit :

$$\left[\Delta_1,\ F_N(1)\right]|\varphi_0(1)> = \left[A_{1N} - \lambda\right]|\varphi_0(1)> \qquad \text{(III-19)}$$

où λ est donné par :

$$\lambda = <\varphi_0(2)|A_{2N}|\varphi_0(2)>$$

et où l'intégrale $<\varphi_0(2)|\left[\Delta_2,\ F_{10}(2)\right]|\varphi_0(2)>$ est nulle (cf. appendice I). En explicitant, le commutateur (III-19) devient :

$$\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\varphi_0^2(1)\ \vec{\nabla}_1\ F_{10}(1)\right] = \left[A_{1N} - \lambda\right]\ \varphi_0^2(1) \qquad \text{(III-20)}$$

Soit

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{P} = \left[A_{1N} - \lambda\right]\ \varphi_0^2\ (1) \\ \\ \vec{P} = \varphi_0^2(1)\ \vec{\nabla}_1\ F_{10}(1) \end{cases}$$

Cette équation est analogue à l'équation de POISSON obtenue en électrostatique (59) :

$$\vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} \Phi) = - 4\pi\rho$$

et reliant la constante diélectrique K, le potentiel électrostatique Φ et la distribution de charge ρ.

Malgré son apparente simplicité, elle est très difficile à résoudre dans le cas moléculaire. On doit donc avoir recours à des approximations.

3°) CHOIX D'UNE FONCTION DE VARIATION

On remarque une très grande analogie entre les équations (III-20) et (II-6) relatives au problème moléculaire et atomique.

Les résultats obtenus par SCHWARTZ suggèrent de prendre pour l'étude de la molécule une fonction de la forme :

$$F_{iN} = a_1^N \frac{1}{r_{iN}} + a_2^N \text{Log } r_{iN} + a_3^N r_{iN} + \ldots \qquad \text{(III-21)}$$

Ne pouvant effectuer le calcul de manière rigoureuse, nous utiliserons une méthode de variation qui consiste, dans ce chapitre, à déterminer les paramètres a_1^N, a_2^N, a_3^N à partir de la condition stationnaire de l'énergie de couplage E_{11}.

Ainsi, compte tenu de (III-14), (III-15) et (III-17), la fonction perturbée $|10>$ s'écrit :

$$|10> = \frac{m}{\hbar^2} \left[F_{1N} - F_{2N}\right] \varphi_0 \, \Phi_T^0 > \qquad \text{(III-22)}$$

Soit, de manière générale :

$$|10> = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_i F_{iN} S_{iz} |00> \qquad \text{(III-23)}$$

Cette expression nous permettra, à l'aide de (III-21), de calculer $J_{NN'}$.

III - EXPRESSION DE LA CONSTANTE DE COUPLAGE

En substituant (III-23) dans les relations (III-11), on obtient :

$$E_{20} = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \left\{ \langle 00 | F_{iN} [\Delta_j, F_{jN}] S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle - 2 \langle 00 | A_{iN} F_{jN} S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle \right\} \quad \text{(III-24a)}$$

$$E_{11} = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \left\{ \langle 00 | \left\{ F_{iN} [\Delta_j, F_{jN'}] + F_{iN'} [\Delta_j, F_{jN}] \right\} S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle - 2 \langle 00 | A_{iN} F_{jN'} S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle - 2 \langle 00 | A_{iN'} F_{jN} S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle \right\} \quad \text{(III-24b)}$$

et une expression pour E_{02} analogue à E_{20} en remplaçant l'indice N par N'.

1°) CAS OU $|10\rangle$ EST CONNUE RIGOUREUSEMENT

En utilisant l'équation différentielle donnant $|10\rangle$ et $|01\rangle$, (III-11) devient :

$$E_{20} = \langle 00 | H_{10} | 10 \rangle$$

$$E_{11} = \langle 00 | H_{10} | 01 \rangle + \langle 00 | H_{01} | 10 \rangle$$

Soit :

$$E_{20} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \langle 00 | A_{iN} F_{jN} S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle \quad \text{(III-25)}$$

$$E_{11} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \langle 00 | [A_{iN} F_{jN'} + A_{iN'} F_{jN}] S_{iz} S_{jz} | 00 \rangle$$

Ces relations, bien que simples, ne sont pas très utiles car, dans le cas moléculaire, on ne connait pas rigoureusement F_{iN}. Il faut donc utiliser l'expression (III-24) avec la fonction approchée (III-21).

2°) EXPRESSION APPROCHEE DE $J_{NN'}$

Les expressions (III-24) sont générales et valables quelle que soit $|00>$. Comme précédemment, on peut les simplifier par intégration sur les coordonnées de spin pour obtenir, dans le cas de la molécule d'hydrogène :

$$\frac{\hbar^2}{m} E_{20} = - < \varphi_0 | F_{1N} [\Delta_1, F_{1N}] | \varphi_0 > + < \varphi_0 | F_{1N} [\Delta_2, F_{2N}] | \varphi_0 >$$

$$+ 2 < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 >$$

$$\frac{\hbar^2}{m} E_{11} = - < \varphi_0 | F_{1N'} [\Delta_1, F_{1N}] | \varphi_0 > - < \varphi_0 | F_{1N} [\Delta_1, F_{1N'}] | \varphi_0 >$$

$$+ < \varphi_0 | F_{2N'} [\Delta_1, F_{1N}] | \varphi_0 > + < \varphi_0 | F_{2N} [\Delta_1, F_{1N'}] | \varphi_0 >$$

$$+ 2 < \varphi_0 | F_{1N'} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 > + 2 < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N'} - A_{2N'}] | \varphi_0 >$$

En effectuant le calcul des commutateurs et les intégrations par parties, selon la méthode de l'appendice I, on obtient :

$$\frac{\hbar^2}{m} E_{20} = < \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 F_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 F_{1N} | \varphi_0 > + 2 < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 >$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} E_{11} = < \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 F_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 F_{1N'} | \varphi_0 >$$

$$+ < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N'} - A_{2N'}] + F_{1N'} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 >$$

et la constante de couplage (III-12) peut s'écrire :

$$J_{NN'} = \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ < \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 F_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 F_{1N'} | \varphi_0 > \right.$$

$$+ 4\pi < \varphi_0 | F_{1N} [\delta(\vec{r}_{1N'}) - \delta(\vec{r}_{2N'})] | \varphi_0 > \quad \text{(III-26)}$$

$$\left. + 4\pi < \varphi_0 | F_{1N'} [\delta(\vec{r}_{1N}) - \delta(\vec{r}_{2N})] | \varphi_0 > \right\}$$

où F_{1N} est donné par (III-21).

Cette expression fait intervenir deux types d'intégrales dont la méthode de calcul est détaillée dans les appendices II et III. Afin d'alléger l'écriture, nous poserons :

$$A_{uv} = \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 \, U_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 \, V_{1N'} | \varphi_0 \rangle$$

où les indices u et v prendront les valeurs 1,2, 3, ...etc. suivant que U_{1N} et $V_{1N'}$ représenteront $\frac{1}{r_{1N}}$, Log r_{1N}, r_{1N}, ... On aura, par exemple :

$$A_{32} = \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 \, r_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 \, \text{Log } r_{1N'} | \varphi_0 \rangle$$

De même, nous noterons les intégrales du deuxième type :

$$B_u^N = 4\pi \langle \varphi_0 | U_{1N} [\delta(\vec{r}_{1N'}) - \delta(\vec{r}_{2N'})] | \varphi_0 \rangle$$

$$B_u^{N'} = 4\pi \langle \varphi_0 | U_{1N'} [\delta(\vec{r}_{1N}) - \delta(\vec{r}_{2N})] | \varphi_0 \rangle$$

Avec ces notations, (III-26) devient :

$$J_{NN'} = \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ \sum_{k,1} a_k^N a_1^{N'} A_{k1} + \sum_k^P (a_k^N B_k^N + a_k^{N'} B_k^{N'}) \right\} \qquad \text{(III-27)}$$

Les sommations sur k et 1 portent sur le nombre P de paramètres que contient la fonction de variation F_{iN}.

Les conditions :

$$\frac{\partial J_{NN'}}{\partial a_k^N} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial J_{NN'}}{\partial a_k^{N'}} = 0 \qquad \text{(III-28)}$$

conduisent au système d'équations :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{21} & \cdots & A_{P1} \\ A_{12} & A_{22} & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ A_{1P} & \cdots & \cdots & A_{PP} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_1^N \\ a_2^N \\ \vdots \\ a_P^N \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} B_1^{N'} \\ B_2^{N'} \\ \vdots \\ B_P^{N'} \end{pmatrix}$$

et à un système équivalent pour $a_k^{N'}$ mais dans lequel la matrice du premier membre est la transposée de celle-ci.

L'utilisation d'un de ces systèmes permet de mettre $J_{NN'}$ sous la forme simple :

$$J_{NN'} = \frac{2\ e^2\ h}{9\ \pi^2\ mc^2}\ \gamma_N\ \gamma_{N'} \sum_k^P a_k^N\ B_k^N \qquad (III\text{-}29)$$

La résolution du système linéaire conduit aux paramètres a_k^N nécessaires au calcul de $J_{NN'}$.

IV - APPLICATION A LA MOLECULE D'HYDROGENE

Nous avons calculé la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié en appliquant les formules du paragraphe précédent.

Pour que ces relations soient entièrement définies, nous devons préciser la fonction d'onde φ_0 de l'état fondamental de la molécule. Dans les calculs numériques donnés ci-dessous, nous avons utilisé, soit un produit simple d'orbitales moléculaires (O.M.), soit des fonctions tirées de la méthode de HEITLER et LONDON. On peut représenter analytiquement ces fonctions d'onde en utilisant l'expression générale :

$$\varphi_0 = \mathcal{N}\Big\{ e^{-\alpha(r_{1H} + r_{2D})} + e^{-\alpha(r_{2H} + r_{1D})} + \eta\, e^{-\alpha(r_{1H} + r_{2H})} + \eta\, e^{-\alpha(r_{1D} + r_{2D})} \Big\} \qquad (III\text{-}30)$$

dans laquelle $\mathcal{N}$ est le coefficient de normalisation, α la charge nucléaire effective, η un paramètre et r_{iH} et r_{iD} les distances joignant l'électron i aux atomes d'hydrogène et de deutérium.

Fonction de variation Fonction d'onde	Paramètres			$\alpha \frac{1}{r} + \beta \log r$	$\alpha \frac{1}{r} + \beta \log r + \gamma r$	Méthode de O'REILLY	Méthode des perturbations
	η	α	R				
HEITLER-LONDON (26)	0	1	1,643	19,70	19,24	33,2	23,48
WANG (27)	0	1,166	1,406	36,32	35,44	61,0	58,99
COULSON (28)	1	1,197	1,384	19,94	19,11	19,9	33,54
L.C.A.O.	1	1	1,398	6,12	4,88	8.33	12,61
	1	1,1	1,398	12,09	11.01	13,27	21.04
	1	1,2	1,398	20,61	19,88	20,34	33,83
	1	1,3	1,398	31,94	31,56	30,24	52,76
	1	1,4	1,398	45,73	45,60	43,84	80.18
WEIMBAUM (29)	0,256	1,193	1,398	32,30	31,67	45,49	52.66
COULSON S.C.F.O.M. (60)	2 termes			8,38	7,50	10,26	16,05
	3 termes			14,44	14,13	15,57	25,55
	5 termes			17,68	17,21	17,36	29,64

- TABLEAU VI -

Constante de couplage de la molécule H—D

Suivant les valeurs du paramètre η, on retrouve la fonction d'onde L.C.A.O. O.M. ($\eta = 1$) ou la fonction de HEITLER et LONDON ($\eta = 0$). Nous avons également utilisé la fonction d'onde S.C.F. de COULSON (60) qui est un produit d'orbitales moléculaires construites suivant le type adopté par JAMES et COOLIDGE (61).

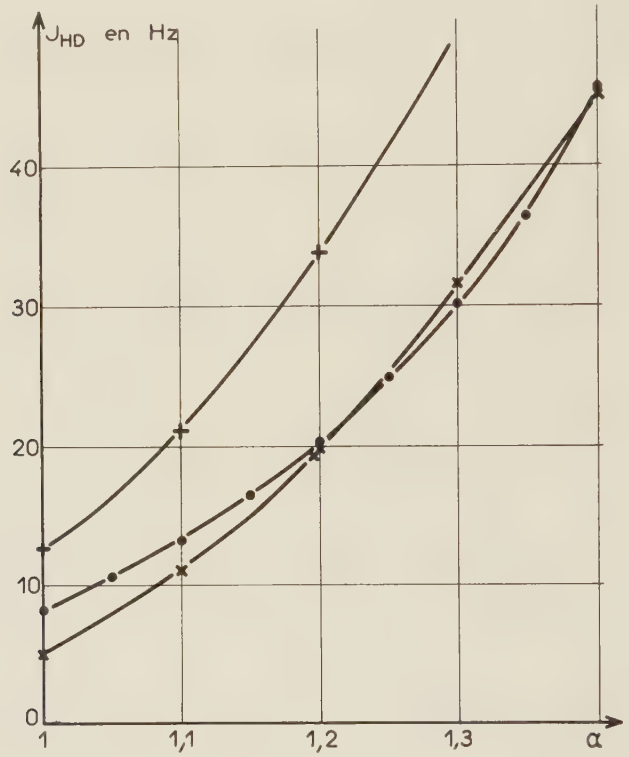
La détermination des valeurs numériques des intégrales A_{uv}, B_u^N et $B_u^{N'}$, correspondant à ces fonctions, présente certaines difficultés. Elles sont principalement dues à la présence de singularités aux noyaux dans la fonction de variation. Nous donnons, en appendice III, la méthode de calcul utilisée, ainsi que les valeurs numériques obtenues.

Les valeurs des constantes de couplage, exprimées en Hz, sont mentionnées dans le tableau VI (62) (63). Nous y avons également donné les valeurs des paramètres α, η et la distance internucléaire R (en unité atomique) dont dépend la fonction d'onde. Les colonnes 2 et 3 de ce tableau correspondent à une fonction de variation à deux et trois paramètres. Dans la colonne 4, nous avons porté les valeurs obtenues à l'aide des relations (II-27) et (II-29) de la méthode de O'REILLY. Certaines de ces valeurs sont données dans la référence (51). Nous avons calculé les autres. Enfin, dans la colonne 5, nous avons utilisé la formule de RAMSEY (II-21c) dans laquelle l'énergie d'excitation moyenne $^3\Delta E$ est prise égale à 20 e.V.

L'examen des résultats obtenus à l'aide des fonctions de variation à deux et trois paramètres, montre que ces deux séries de valeurs sont assez peu différentes. Elles sont légèrement plus faibles lorsqu'on utilise la fonction de variation à trois paramètres. L'écart n'excède pas toutefois 1,4 Hz.

Nous pouvons remarquer que l'on obtient des valeurs proches de la valeur expérimentale ($42,94 \pm 0,1$ Hz (32)) à l'aide des fonctions de WANG et de WEIMBAUM. Le faible résultat auquel conduit la fonction de HEITLER-LONDON peut s'expliquer par la valeur donnée à la charge nucléaire effective α. En effet, la constante de couplage varie très fortement avec ce paramètre. Ceci est illustré par les valeurs obtenues avec une fonction L.C.A.O. O.M. où la constante de couplage calculée croît de 4,88 à 45,60 Hz lorsque α varie de 1 à 1,4.

Les autres méthodes conduisent à des résultats analogues. En particulier, la variation avec α est sensiblement la même avec la méthode de O'REILLY. Par contre, elle est beaucoup plus grande avec la formule des perturbat ons de RAMSEY. En effet, la constante de couplage calculée est alors proportionnelle à α^6. Cette influence prépondérante de la charge nucléaire effective est illustrée sur la figure III.



La méthode de O'REILLY conduit à des résultats du même ordre de grandeur que les nôtres, excepté pour les fonctions de HEITLER-LONDON et de WANG. Dans les deux cas, nous obtenons des valeurs beaucoup plus faibles. Avec une orbitale L.C.A.O. pour α compris entre 1 et 1,2, cette méthode conduit à des résultats supérieurs aux nôtres.

Elle présente cependant le désavantage de laisser subsister une ambigüité dans le signe et la valeur de la constante de couplage. En effet, on doit calculer des intégrales du type :

$$I_N = \iint \varphi_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial Z_{1N'}} \delta(\vec{r}_{1N}) \, dv_1 \, dv_2$$

qui donnent deux valeurs possibles suivant le sens vers lequel on fait

tendre Z_{1N} vers zéro. Ainsi on obtient, dans le cas de la fonction d'onde L.C.A.O. O.M. les deux séries de valeurs résumées dans le tableau VII.

α	J^{+}_{HD}	J^{-}_{HD}
1	8,33	- 34,17
1,1	13,27	- 45,71
1,2	20,34	- 60,69

- TABLEAU VII -

comme il n'y a pas d'autre critère de choix que celui de prendre la valeur la plus proche de l'expérience, ceci diminue de beaucoup la légitimité du calcul.

V - CRITIQUE DE LA METHODE

1°) ETUDE NUMERIQUE DE LA CONVERGENCE

Les valeurs obtenues précédemment mettent en relief le rôle prépondérant joué par la charge nucléaire effective. Elle peut être considérée comme un paramètre que l'on peut ajuster pour rendre compte des résultats expérimentaux.

On peut aussi penser améliorer les résultats en prenant une fonction de variation plus précise, c'est-à-dire contenant un plus grand nombre de termes. Ainsi, comme l'a montré Mac DONALD (64), l'énergie obtenue après l'addition d'un terme est au moins une aussi bonne approximation. Ce résultat, valable pour l'énergie totale, l'est aussi pour l'énergie de perturbation du second ordre (65) (66).

Ainsi, nous avons effectué des calculs à partir de la relation (III-27) en augmentant la dimension de la fonction de variation (III-21) qui est prise sous la forme :

$$F_{iN} = a_1^N \frac{1}{r_{iN}} + a_2^N \operatorname{Log} r_{iN} + \sum_{k=1}^{10} a_{k+2}^N \, r_{iN}^k$$

Cette fonction comporte donc au maximum 12 termes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII, où nous avons utilisé la fonction de WEIMBAUM comme fonction non perturbée.

Nombre de Paramètres	J_{HD}	Nombre de Paramètres	J_{HD}
1		7	- 12,32
2	32,30	8	167,40
3	31,67	9	52,39
4	18,81	10	51,81
5	- 4,00	11	38,38
6	24,61	12	24,55

- TABLEAU VIII -

On constate une très grande dispersion des valeurs, ce qu'illustre la figure IV, aucune convergence n'apparaissant.

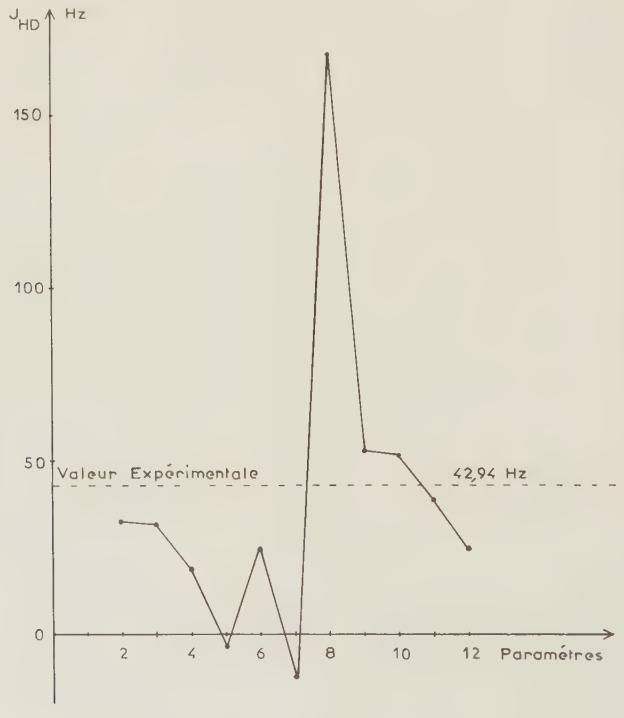


Figure IV

Ce résultat ne semble pas lié à l'imperfection de la fonction d'onde de l'état fondamental comme le montrent les valeurs du tableau IX obtenues pour diverses fonctions d'onde.

Fonction d'onde \ Nombre de paramètres		2	3	4	5
HEITLER - LONDON		19,70	19,24	11,21	44,72
WANG		36,32	35,44	20,77	82,27
COULSON		19,94	19,11	11,67	25,03
L.C.A.O.	α_1	6,12	4,88	3,44	6,94
	1,1	12,09	11,01	7,31	14,51
	1,2	20,61	19,88	11,92	26,15
	1,3	31,94	31,56	15,96	43,25
	1,4	45,73	45,60	16,02	67,48
WEIMBAUM		32,30	31,67	18,81	61,20

- TABLEAU IX -

Dans ce calcul, le cinquième terme de la fondtion de variation inclut une dépendance angulaire, les quatre autres étant les mêmes que précédemment. La fonction s'écrit alors :

$$F_{iN} = a_1^N \frac{1}{r_{iN}} + a_2^N \text{ Log } r_{iN} + a_3^N r_{iN} + a_4^N r_{iN}^2 + a_5^N z_{iN}$$

où z_{iN} est la coordonnée z comptée positivement de N vers N'. On constate, dans chacun des cas envisagés, une décroissance de la constante de couplage suivie d'une augmentation lorsque l'on ajoute le facteur de dépendance angulaire z_{iN}.

2°) SIGNIFICATION DE LA CONDITION $\frac{\partial J_{NN'}}{\partial c_i} = 0$

Les résultats précédents, qui semblent contraires au principe des variations, suggèrent de vérifier la présence ou l'absence d'un minimum de $J_{NN'}$.

Pour cela, utilisons les notations matricielles suivantes. Soient A la matrice d'élément général, A_{kl} et X, Y, B^N et $B^{N'}$ les vecteurs colonnes dont les éléments sont respectivement : a_k^N, $a_k^{N'}$, B_k^N et $B_k^{N'}$. Ainsi, sous forme matricielle, (II-27) peut s'écrire :

$$J_{NN'} = K \left\{ (X, A\, Y) + X\, B^N + Y\, B^{N'} \right\} \qquad \text{(III-31)}$$

où la constante K est donnée par :

$$K = \frac{2\, e^2\, h}{9\, \pi^2\, mc^2}\, \gamma_N\, \gamma_{N'}$$

La condition d'extrémum de $J_{NN'}$ devient :

$$A\, Y = - B^N$$

$$A\, X = - B^{N'}$$

car la matrice A est symétrique. La dimension de chacune de ces matrices est égale au nombre de paramètres P. Passons dans l'espace double 2P, à l'aide des hypermatrices $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ et x, définies par :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} B^N \\ B^{N'} \end{pmatrix}$$

$$x = \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

où $\mathcal{A}$ est une matrice symétrique. (III-31) devient alors :

$$J_{NN'} = K\left\{ x^t \mathcal{A} x + x \mathcal{B} \right\} \qquad \text{(III-33)}$$

et les équations (III-32) sont remplacées par :

$$2 \mathcal{A} x = - \mathcal{B} \qquad \text{(III-34)}$$

Plaçons-nous dans le cas où x satisfait à (III-34). Pour un accroissement arbitraire u de x, il s'ensuit une variation au second ordre $\delta^2 J_{NN'}$ de la constante de couplage :

$$\delta^2 J_{NN'} = J_{NN'}(x + u) - J_{NN'}(x) = K\, u^t \mathcal{A}\, u$$

Le signe de cette quantité nous renseignera sur la présence ou l'absence d'un extrémum de $J_{NN'}$. Nous allons montrer que l'on peut toujours choisir pour u deux vecteurs u_1 et u_2 tel que :

$$J_{NN'}(x + u_1) - J_{NN'}(x) \geqslant 0$$

$$J_{NN'}(x + u_2) - J_{NN'}(x) \leqslant 0$$

A cet effet, étudions les valeurs propres de $\mathcal{A}$. Soient λ une valeur propre de A et V le vecteur propre correspondant ; alors, λ est aussi valeur propre de $\mathcal{A}$. En effet :

$$\begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & V \\ A & V \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} V \\ V \end{pmatrix}$$

De même $-\lambda$ est valeur propre de associée au vecteur propre

$$\begin{pmatrix} - V \\ V \end{pmatrix}$$

Ainsi, en prenant $u_1 = \begin{pmatrix} V \\ V \end{pmatrix}$ et $u_2 = \begin{pmatrix} - V \\ V \end{pmatrix}$, on montre les inégalités précédentes. On en déduit donc que les expressions donnant la constante de couplage correspondent simplement à un état stationnaire. On ne peut donc, par cette méthode, espérer aucune amélioration en augmentant la dimension de la fonction de variation. Ce résultat est valable chaque

fois que l'on utilise la méthode de double perturbation. Cependant, dans le cas général (67), on ne peut pas conclure à l'existence ou à la non existence d'un extrémum.

Ainsi, les calculs de constantes de couplage, effectués avec cette méthode par les différents auteurs, ont-ils un intérêt limité. Seul, le calcul de DAS et BERSOHN (50), qui minimise l'énergie de self-couplage J_{NN} pour calculer $J_{NN'}$, présente un intérêt. Ces auteurs, cependant, n'utilisent pas de terme en $\frac{1}{r}$ dans leur fonction de variation, ce qui, comme nous l'avons vu, est suggéré par la résolution du problème atomique.

--- oOo ---

- CHAPITRE IV -

AMELIORATION DE LA METHODE

--- oOo ---

Nous avons remarqué que la méthode exposée au chapitre précédent et basée sur l'étude de l'état stationnaire de $J_{NN'}$ n'était pas totalement satisfaisante. Le manque de convergence, lorsque l'on augmente la dimension de la fonction perturbée, enlève beaucoup de signification à cette méthode. En effet, suivant la nature de la fonction utilisée, on peut obtenir soit un bon résultat, soit des valeurs sans aucun rapport avec l'expérience. Nous avons donc cherché à éliminer ce défaut.

Dans une première partie, nous exposerons une méthode (68) voisine de celle de DAS et BERSOHN (50) basée sur la minimisation du self-couplage (Méthode II). Puis nous discuterons une méthode originale (Méthode III) qui permet d'obtenir directement le minimum de l'énergie totale du second ordre.

I - MINIMISATION DE L'ENERGIE DE SELF-COUPLAGE (Méthode II)

Les développements analytiques de cette méthode reposent sur les calculs donnés dans les paragraphes I à IV du chapitre III. Leur caractéristique essentielle réside dans le fait que l'on utilise une orbitale moléculaire perturbée de la forme (III-23) qui conduit aux énergies :

$$E_{20} = \frac{m}{\hbar^2}\left\{ < \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 F_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 F_{1N} | \varphi_0 > + 2 < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 > \right\}$$

(IV-1)

$$E_{11} = \frac{m}{\hbar^2}\left\{ < \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 F_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 F_{1N'} | \varphi_0 > + < \varphi_0 | F_{1N} [A_{1N'} - A_{2N'}] | \varphi_0 > \right.$$
$$\left. + < \varphi_0 | F_{1N'} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 > \right\} \quad \text{(IV-2)}$$

1°) PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode consiste essentiellement à déterminer les paramètres variationnels a_i^N et $a_i^{N'}$ intervenant dans la fonction approchée en utilisant la condition de minimum de l'énergie de self-couplage. Les valeurs ainsi obtenues servent au calcul de $J_{NN'}$.

On ne peut cependant utiliser la fonction de variation (III-21) et l'opérateur de FERMI (I-27a) pour calculer le self-couplage. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre II dans le cas de l'atome, ceci conduirait à une énergie infinie.

Nous avons donc calculé l'énergie de self-couplage E_{20} à l'aide de l'opérateur (II-13) déterminé par GRESSON, HALL et REES (24) et de la fonction à laquelle il conduit, soit, dans notre cas :

$$A_{iN} = \frac{K}{r_{iN}^2} e^{-K r_{iN}} \quad \text{(IV-3)}$$

$$F_{iN} = a_1^N \mathcal{U}_{iN} + a_2^N \operatorname{Log} r_{iN} + a_3^N r_{iN} + \ldots \quad \text{(IV-4)}$$

$$\mathcal{U}_{iN} = \int_{r_{iN}}^{\infty} \frac{1 - e^{-Ks}}{s^2} ds \quad \text{(IV-5)}$$

Ce choix est motivé par le fait que les coefficients a_1^N, a_2^N et a_3^N, déterminés pour le problème atomique, sont les mêmes que ceux obtenus par SCHWARTZ avec l'opérateur de FERMI. Dans ces deux cas, la résolution étant en tout point analogue, on peut établir une correspondance entre les fonctions (IV-1) et (III-21) : $1/r_{iN}$ devenant $\mathcal{U}_{iN}$

lorsque l'on remplace l'opérateur de FERMI par celui de GRESSON, HALL et REES. Ainsi, les paramètres a_i^N et $a_i^{N'}$ pourront indifféremment être utilisés avec ces deux fonctions.

Nous avons donc calculé les intégrales intervenant dans $J_{NN'}$ comme au chapitre III. Ce procédé n'introduit pas une erreur notable comme le montrent les intégrales rassemblées dans le tableaux X.

Intégrales	$Ke^{-K r_{iN}} / r_{iN}^2$	$4\pi\,\delta(r_{iN})$
$\langle \varphi_O \vert \vec{\nabla} U_H \cdot \vec{\nabla} r_H \vert \varphi_O \rangle$	- 1,592 539	- 1,592 617
$\langle \varphi_O \vert \vec{\nabla} U_H \cdot \vec{\nabla} z_H \vert \varphi_O \rangle$	- 0,241 837	- 0,215 519
$\langle \varphi_O \vert \nabla U_H \cdot \nabla r_H^2 \vert \varphi_O \rangle$	- 1,814 274	- 1,814 274
$\langle \varphi_O \vert A_{1N}\, r_{1H} \vert \varphi_O \rangle$	$0{,}774\,925.10^{-4}$	0
$\langle \varphi_O \vert A_{1H}\, z_{1H} \vert \varphi_O \rangle$	$0{,}479\,419.10^{-9}$	0
$\langle \varphi_O \vert A_{1H}\, r_{1H}^2 \vert \varphi_O \rangle$	$0{,}412\,618.10^{-8}$	0
$\langle \varphi_O \vert A_{1H}\, U_{2H} \vert \varphi_O \rangle$	2,273 771	2,273 890

- TABLEAU X -

Ces intégrales sont calculées avec la fonction de WEINBAUM et les deux opérateurs : U_{iN} remplaçant (IV-5) ou $1/r_{iN}$ suivant le cas.

2°) EXPRESSION DE J_{NN} et $J_{NN'}$

Comme précédemment, les relations (IV-1) et (IV-2) qui conduisent respectivement au self-couplage et au couplage peuvent s'écrire :

$$J_{NN} = \frac{e^2 h}{9 \pi^2 m c^2} \gamma_N^2 \left\{ \sum_{k,l}^{P} a_k^N a_l^N D_{kl} + 2 \sum_{k}^{P} a_k^N C_k^N \right\} \qquad (IV\text{-}6)$$

$$J_{NN'} = \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 m c^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ \sum_{k,l}^{P} a_k^N a_l^{N'} A_{kl} + \sum_{k}^{P} (a_k^N B_k^N + a_k^{N'} B_k^{N'}) \right\} \qquad (IV\text{-}7)$$

Les éléments de matrice de $J_{NN'}$, A_{kl} , B_k^N et $B_k^{N'}$, ont été défini au chapitre III ; ceux de J_{NN} sont donnés, avec les mêmes notations, par :

$$D_{kl} = \langle \varphi_0 | \vec{V}_1 \; U_{1N} \cdot \vec{V}_1 \; V_{1N} | \varphi_0 \rangle$$

$$C_k^N = \langle \varphi_0 | U_{1N} [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_0 \rangle$$

où A_{iN} est l'opérateur (IV-3). On a une relation analogue à (IV-6) pour $J_{N'N'}$. Les développements analytiques de ces intégrales sont donnés dans l'appendice IV.

La condition de minimum de J_{NN} :

$$\frac{\partial J_{NN}}{\partial a_k^N} = 0 \qquad (IV\text{-}8)$$

conduit à résoudre le système d'équations :

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1P} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2P} \\ \vdots & & & \\ D_{P1} & \cdots\cdots\cdots & & D_{PP} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^N \\ a_2^N \\ \vdots \\ a_P^N \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} C_1^N \\ C_2^N \\ \vdots \\ C_P^N \end{pmatrix} \qquad (IV\text{-}9)$$

qui permet le calcul des paramètres a_k^N.

Cette condition étant réalisée, (IV-6) devient :

$$J_{NN} = \frac{e^2 h}{9 \pi^2 m c^2} \gamma_N^2 \sum_{k}^{P} a_k^N C_k^N \qquad (IV\text{-}10)$$

On peut rapprocher cette relation de (III-29). Le calcul de $J_{NN'}$ s'effectue alors à partir de (IV-7) en utilisant les paramètres ainsi déterminés.

On peut remarquer que la condition (IV-8) correspond à un extrémum de J_{NN}. En effet, sous forme matricielle, la variation au second ordre du self-couplage est :

$$\delta^2 J_{NN} = J_{NN}(X + u) - J_{NN}(x) = K\, u^t\, D\, u \qquad \text{(IV-11)}$$

où X est le vecteur colonne des paramètres. L'accroissement u de X étant arbitraire, (IV-11) est valable en particulier lorsque u est un vecteur propre de D associé à la valeur propre λ. $\delta^2 J_{NN}$ devient :

$$\delta^2 J_{NN} = \lambda\, K\, u^t\, u$$

Cette quantité est positive ou négative suivant le signe de λ, ce qui indique bien la présence d'un extrémum de J_{NN}.

3°) RESULTATS - DISCUSSION

Nous avons effectué, sur la molécule d'hydrogène deutérié, des calculs analogues à ceux présentés pour la méthode I. Les valeurs obtenues pour le self-couplage et le couplage sont rassemblées respectivement dans les tableaux XI et XII.

Dans chacun de ces tableaux, la colonne 1 indique la fonction d'onde φ_0 utilisée correspondant à l'expression générale (III-30) et aux paramètres η, α et R. Les colonnes suivantes (de cinq à neuf) donnent les valeurs du self-couplage et du couplage en Hertz, obtenues à l'aide de la fonction de variation :

$$F_{iN} = a_1^N\, \mathcal{U}_{iN} + a_2^N \,\mathrm{Log}\, r_{iN} + a_3^N\, r_{iN} + a_4^N\, z_{iN} + a_5^N\, r_{iN}^2$$

Elles correspondent respectivement aux calculs effectués en ne prenant, dans cette fonction, que le premier terme (colonne 5), les deux premiers (colonne 6) et ainsi de suite jusqu'au calcul effectué avec la fonction complète (colonne 9).

	η	α	R	1	2	3	4	5
HEITLER-LONDON	0	1	1,643	0,17709525	0,17711084	0,17711208	0,17711723	0,17711736
WANG	0	1,166	1,406	0,28081651	0,28084525	0,28084753	0,28085700	0,28085724
COULSON	1	1,197	1,384	0,28902566	0,28904850	0,28904910	0,28905084	0,28905092
L.C.A.O.	1	1	1,398	0,17718202	0,17719215	0,17719242	0,17719283	0,17719283
	1	1,1	1,398	0,22887827	0,22889384	0,22889424	0,22889518	0,22889520
	1	1,2	1,398	0,29022650	0,29024978	0,29025040	0,29025224	0,29025233
	1	1,3	1,398	0,36244074	0,36247471	0,36247571	0,36247899	0,36247927
	1	1,4	1,398	0,44684246	0,44689098	0,44689263	0,44689810	0,44689878
WEINBAUM	0,256	1,193	1,398	0,29080136	0,29082879	0,29083038	0,29083676	0,29083694

- TABLEAU XI -

Self-couplage $J_{HH} \times (- 10^{-7})$ Hz

Fonction d'onde φ_0	η	α	R	1	2	3	4	5
HEITLER-LONDON	0	1	1,643	6,83	25,76	34,65	44,18	45,69
WANG	0	1,166	1,406	12,59	47,40	63,71	81,27	84,03
COULSON	1	1,197	1,384	6,83	20,47	24,21	26,73	27,94
L.C.A.O.	1	1	1,398	1,80	5,17	6,23	7,22	7,33
	1	1,1	1,398	3,80	11,54	13,64	15,30	15,82
	1	1,2	1,398	6,63	21,47	25,42	28,00	29,36
	1	1,3	1,398	10,48	36,25	43,40	47,17	50,10
	1	1,4	1,398	15,59	57,49	70,08	75,33	80,89
WEINBAUM	0,256	1,193	1,398	11,00	39,44	50,77	61,65	63,93

- TABLEAU XII -

Constante de couplage J_{HD} (Hz)

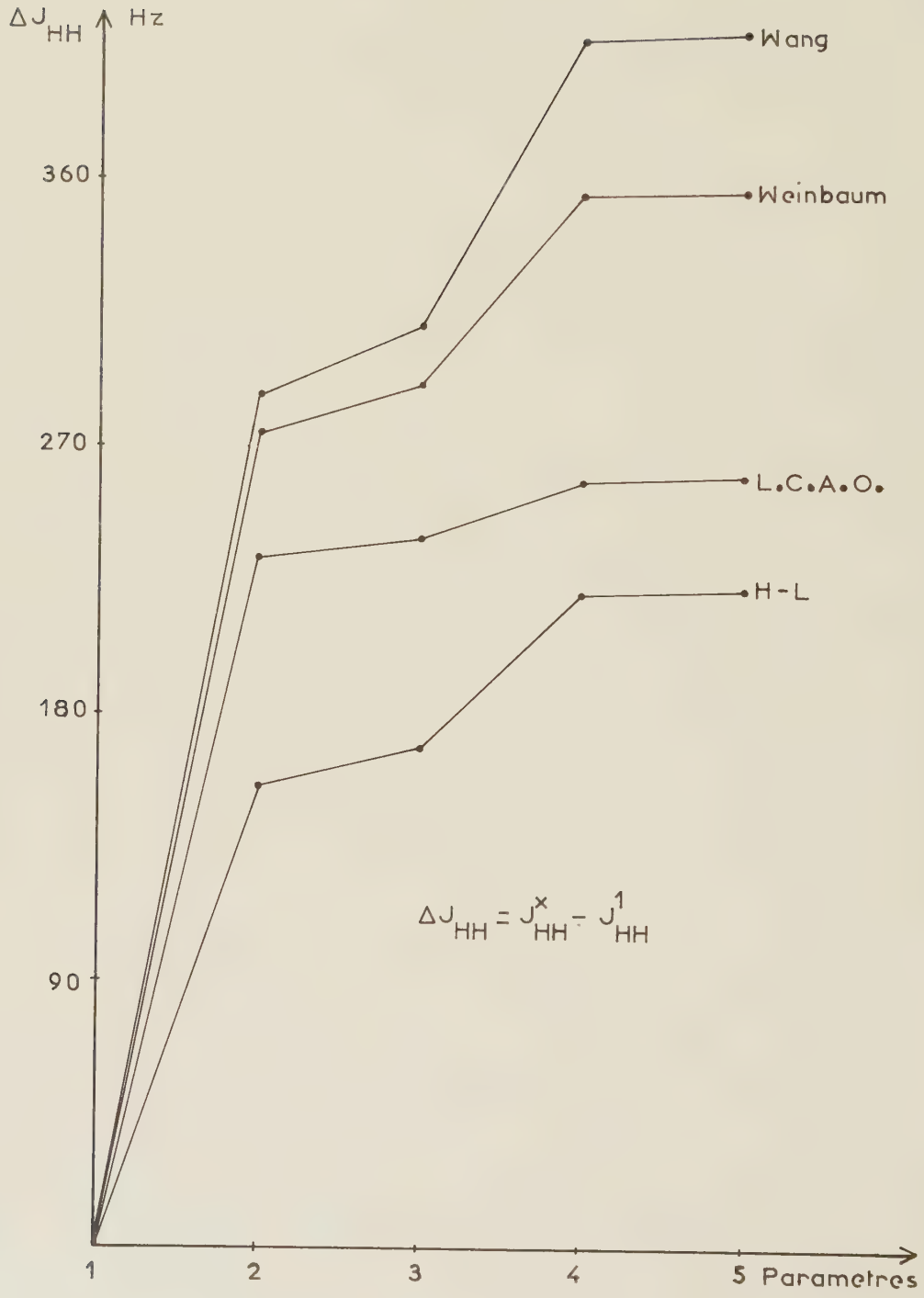

ΔJ HH
Hz
360
270
180
90
Wang
Weinbaum
L.C.A.O.
H-L
ΔJ HH = J x HH - J 1 HH
1
2
3
4
5 Parametres

Figure V

a) Self-couplage

L'énergie de self-couplage, comme dans l'atome, est négative et de l'ordre de 10^6 Hertz. En valeur absolue, elle est plus faible : - 0,177 192.10^7 Hz pour une fonction d'onde L.C.A.O. O.M. comparée aux - 0,199 819.10^7 Hertz obtenus dans le cas d'un atome hydrogénoïde de même charge nucléaire effective.

On constate, à l'examen des résultats du tableau XI, une très bonne convergence des valeurs lorsque l'on augmente la dimension de la fonction de variation. Ceci est rendu plus visible par la figure V où nous avons porté la quantité :

$$\Delta J_{HH} = J^{x}_{HH} - J^{1}_{HH}$$

représentant l'écart entre le self-couplage J^{x}_{HH}, calculé à partir d'une fonction comportant x paramètres, et celui correspondant à la fonction à un paramètre. L'addition du terme Log r_{iN} entraîne une correction importante. Les valeurs extrêmes sont respectivement 155,9 Hz et 287,4 Hz pour les fonctions de HEITLER-LONDON et de WANG. Le facteur angulaire $z_{iN} = r_{iN} \cos \theta_{iN}$ apporte aussi une contribution non négligeable. Ceci s'explique par le fait que la fonction perturbée dans la molécule n'a plus la symétrie sphérique que l'on trouvait dans l'atome. L'adjonction du dernier terme r^2_{iN}, par contre, ne conduit qu'à une très petite correction n'excédant pas 3 Hz, excepté pour la fonction L.C.A.O. O.M. avec $\alpha = 1,4$ où elle est de 6,8 Hz. Ces remarques permettent d'estimer que la convergence est satisfaisante, on a en effet six chiffres significatifs.

Pour une dimension donnée de la fonction de variation, les valeurs varient dans des proportions assez fortes suivant les différentes fonctions d'onde utilisées. Ceci provient des paramètres η, α et R intervenant dans ces fonctions. Pour η et R fixés, dans le cas des fonctions d'onde L.C.A.O. O.M., le self-couplage croît très vite à mesure que α augmente (figure VI). Ce résultat est analogue dans l'atome :

- 0,199 819.10^7 Hz pour $\alpha = 1$

- 0,229 508.10^7 Hz pour $\alpha = 1,193$

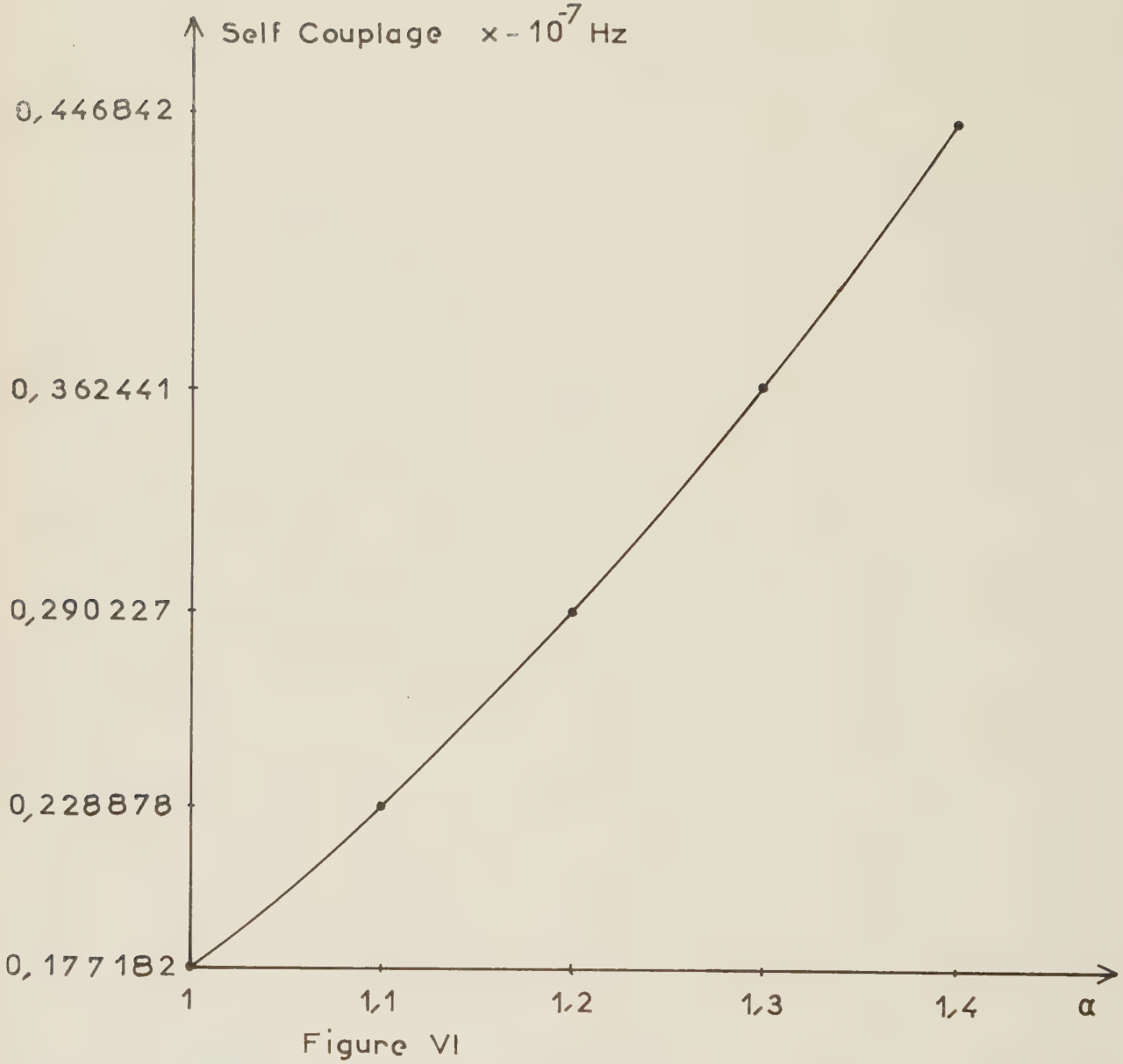

Self Couplage x - 10^-7 Hz
0,446842
0,362441
0,290227
0,228878
0,177182
1
1,1
1,2
1,3
1,4
α

Figure VI

La distance interatomique R est aussi un facteur important. La figure VII donne la variation du self-couplage pour la fonction d'onde L.C.A.O. O.M. ($\alpha = 1,2$) et une fonction de variation à cinq paramètres. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau XIII. On enregistre une décroissance du self-couplage qui atteint un minimum pour environ 1,05 Å. Il croît ensuite régulièrement lorsque R augmente. A la limite où R tend vers l'infini, on doit obtenir deux fois le self-couplage de l'atome hydrogénoïde.

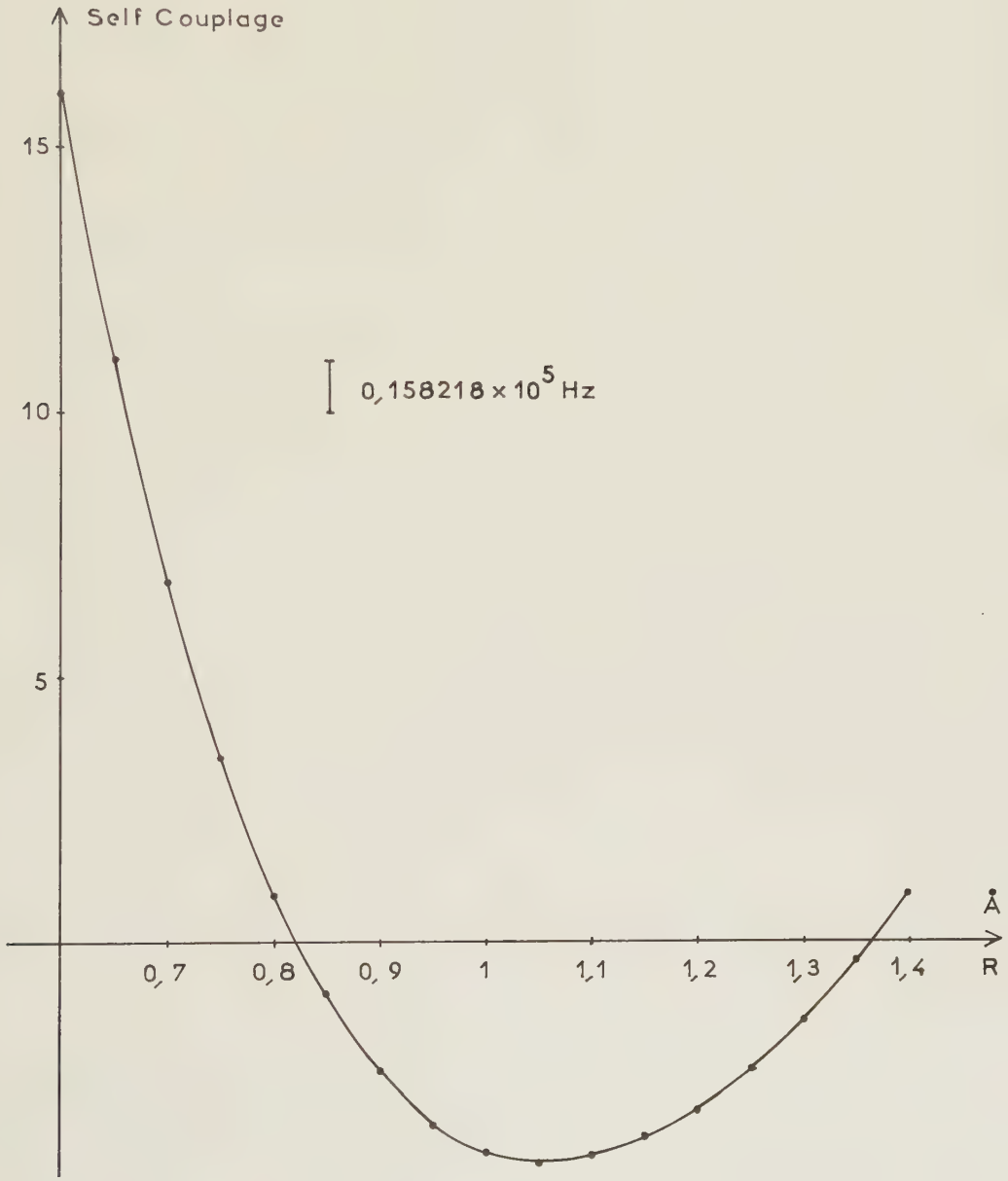


Figure VII

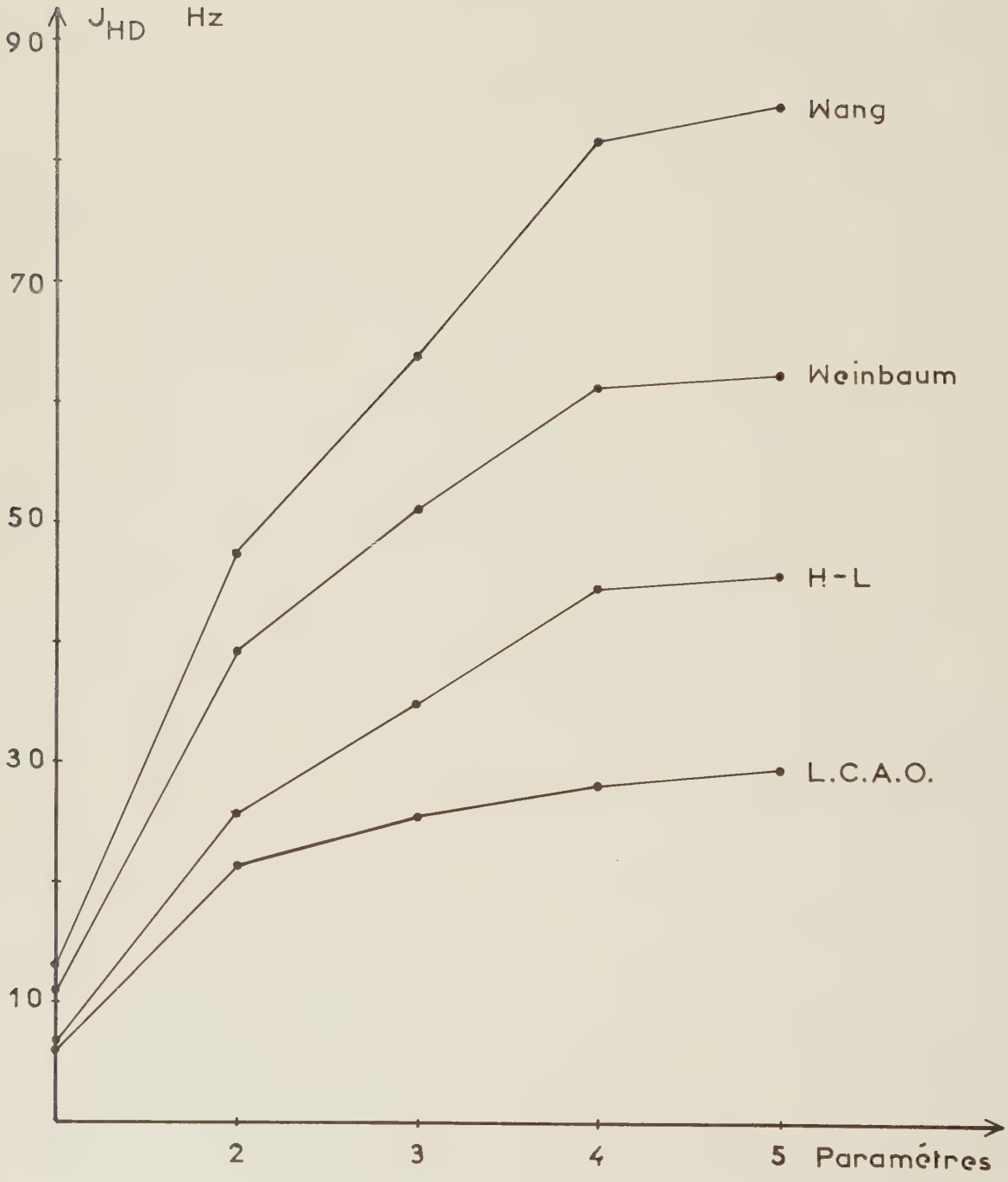


Figure VIII

R Å	Self-couplage × 10^{-7} Hz
0,6	- 0,309 060 147
0,7	- 0,294 522 979
0,8	- 0,285 209 807
0,9	- 0,279 827 268
1	- 0,277 416 491
1,1	- 0,277 247 311
1,2	- 0,278 750 194
1,3	- 0,281 472 323
1,4	- 0,285 049 148

- TABLEAU XIII -

b) Couplage

Les diverses propriétés que nous venons de mettre en lumière pour le self-couplage se retrouvent dans l'étude de la constante de couplage.

La figure VIII, qui donne l'évolution du couplage avec le nombre de paramètres inclus dans la fonction de variation, montre que la méthode converge. Ceci constitue un progrès notable par rapport à la méthode exposée au chapitre précédent. On retrouve, sur ces courbes, les caractéristiques observées pour le self-couplage : l'influence très nette des termes Log r_{iN} et z_{iN}. Le dernier terme apporte, comme précédemment, une très faible contribution, de l'ordre de deux ou trois Hertz. La constante de couplage semble donc converger de façon satisfaisante, mais plus lentement que le self-couplage.

On enregistre encore une très forte variation de la constante de couplage avec la charge nucléaire effective α pour les fonctions d'onde L.C.A.O. O.M. Les courbes de la figure IX sont analogues à celle du self-couplage et à celles obtenues par détermination de

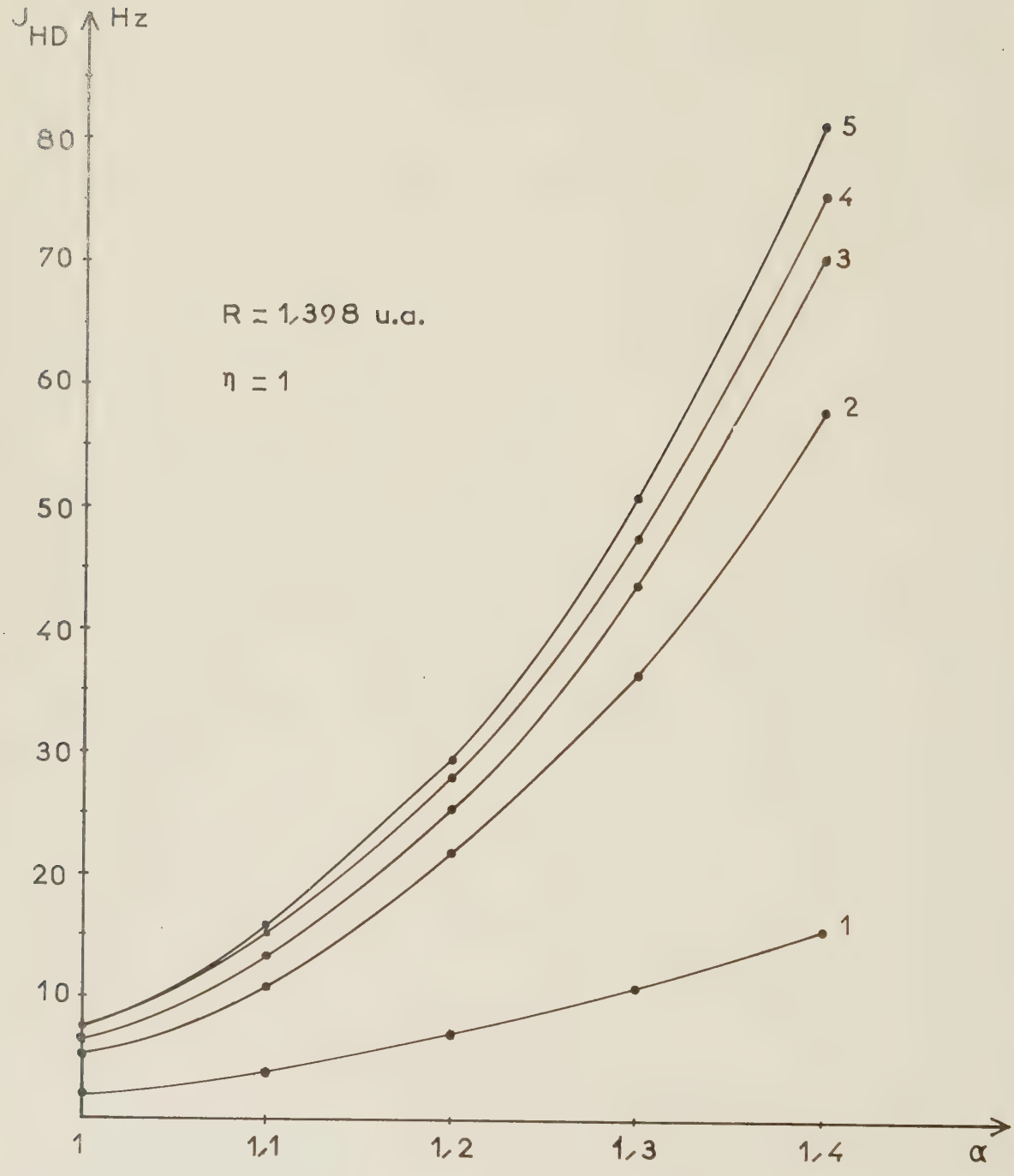


Figure IX

l'état stationnaire de J_{HD} (méthode I). Dans cette dernière figure, les courbes numérotées de 1 à 5 correspondent respectivement aux fonctions de variation à 1, 2, 3, 4 et 5 paramètres.

Enfin, comme le montrent les valeurs données dans le tableau XIV et portées sur la figure X, la distance internucléaire influence fortement la constante de couplage. L'évolution est moins

R en Å	1	3	5
0,6	3,20	19,81	22,25
0,7	5,85	21,48	24,86
0,8	7,59	31,34	36,18
0,9	8,83	41,77	48,21
1	9,81	53,53	61,66
1,1	10,63	67,22	77,11
1,2	11,37	83,32	95,02
1,3	12,07	102,2	115,8

- TABLEAU XIV -

Constante de couplage en fonction en fonction de la distance internucléaire R. Fonction d'onde L.C.A.O. ($\alpha = 1,2$). Fonction de variation à 1, 3 et 5 paramètres.

régulière que dans le cas du self-couplage. On remarque que J_{HD} croît avec la distance internucléaire. Un résultat analogue a déjà été observé par ISHIGURO (30) qui obtient, pour le terme de contact de la molécule d'hydrogène deutérié, + 23,871 Hz et + 38,596 Hz respectivement pour une distance internucléaire de 1,2 u.a. et 1,5 u.a. La fonction d'onde utilisée par cet auteur est la fonction à 11 termes de JAMES et COOLIDGE (61). Ce comportement n'est pas lié à la fonction d'onde prise pour représenter l'état fondamental de la molécule, mais à la forme de la fonction perturbée.

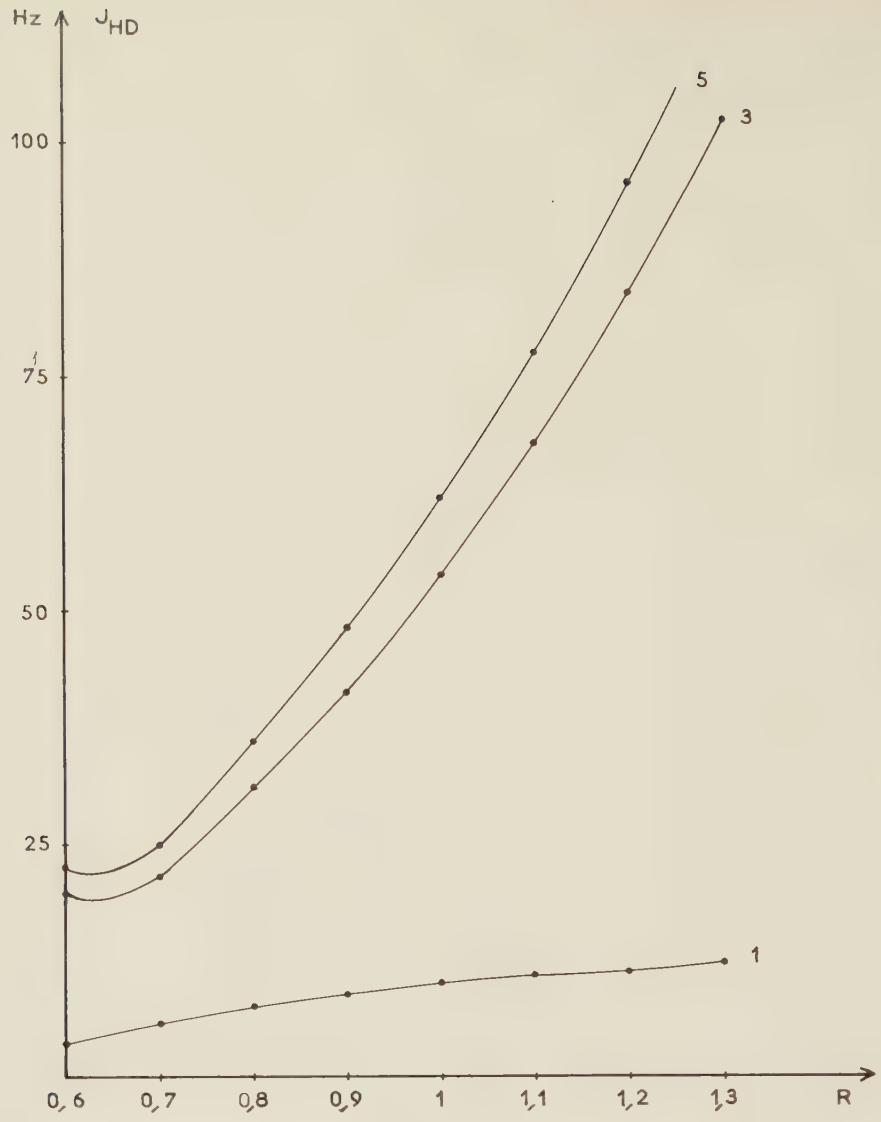


Figure X

Dans le cas d'une fonction à 1 paramètre, lorsque la distance interatomique tend vers l'infini, l'élément de matrice A_{11} tend vers zéro. Seuls, subsistent B_1^N et $B_1^{N'}$. Si l'on prend comme paramètre variationnel - 1, la constante de couplage devient :

$$J_{HD}(\infty) = \frac{2\ e^2\ h}{9\ \pi^2\ mc^2}\ \gamma_H\ \gamma_D \times \frac{4\ \alpha^4}{1 + \eta^2}$$

On voit que cette expression est indépendante de R. Pour $\eta = 1$ et $\alpha = 2$, $J_{HD}(\infty) = 24{,}44$ Hz. Dans le cas de plusieurs paramètres, la constante de couplage tend vers l'infini avec la dis tance interatomique. Ceci provient

des quantités :

$$4\pi < \varphi_0 | U_{1N} \, \delta(r_{1N'}) | \varphi_0 >$$

qui introduisent des intégrales du type :

$$4\pi \int e^{-2\alpha r_{1D}} U_{1H} \, \delta(r_{1D}) \, dv_1 = 4\pi \, U_{1H} \, (r_{1D} = 0)$$

Ainsi, lorsque U_{1H} est remplacé par Log r_{1H} et r_{1H}, ces intégrales tendent vers l'infini. Il en serait de même si on utilisait l'opérateur de GRESSON, HALL et REES au lieu de celui de FERMI. Ainsi, il apparaît que la fonction de variation n'est valable que pour des distances interatomique pas trop grandes.

Malgré cette limitation, la méthode conduit à de bons résultats, tant du point de vue de la convergence que de celui des valeurs obtenues. On remarque en effet que, à l'aide de la fonction de HEITLER-LONDON, on trouve un résultat très voisin de la valeur expérimentale. De plus, comme nous venons de le voir, l'influence des paramètres, intervenant dans le couplage et le self-couplage, présente une évolution analogue.

c) Influence du coefficient K

Cette cohérence de la méthode se retrouve si l'on envisage l'influence du coefficient K intervenant dans l'opérateur. Ce coefficient est en effet déterminé pour paramétrer, de manière satisfaisante, l'opérateur de BLINDER (I-27b). On peut le choisir pour retrouver la même valeur à l'origine. Ceci conduit à la définition (II-14). Une autre méthode consiste à minimiser l'intégrale :

$$\int_0^\infty \left| K' \, e^{-K'r} - \frac{r_o}{(r + r_o)^2} \right|^2 dr$$

On obtient alors :

$$K' = 0{,}8068 \; K$$

Nous avons résumé, dans le tableau XV, les valeurs du self-couplage et du couplage obtenues avec la fonction de WEINBAUM pour ces deux paramètres.

Nombre de Paramètres Variationnels	K		0,8068 K	
	Self-couplage $\times 10^{-7}$ Hz	Couplage Hz	Self-couplage $\times 10^{-7}$ Hz	Couplage Hz
1	- 0,290 801 359	11,001	- 0,234 633 537	11,002
2	- 0,290 828 786	39,444	- 0,234 660 956	39,449
3	- 0,290 830 380	50,769	- 0,234 662 548	50,768
4	- 0,290 836 758	61,647	- 0,234 668 920	61,647
5	- 0,290 836 944	63,925	- 0,234 669 112	63,924

- TABLEAU XV -

Influence du coefficient K - (K = 37 559,38)

Si le self-couplage dépend fortement de la valeur de ce coefficient, il n'en est pas de même de la constante de couplage. La variation observée est de l'ordre de 10^{-3} Hz, ce qui est négligeable.

Ce résultat est satisfaisant. En effet, les dimensions nucléaires pour les noyaux légers sont très mal connus et r_o est donc très approché. Il est donc intéressant de constater que le calcul de la constante de couplage dépend peu de ce paramètre.

4°) APPROXIMATION DE LA METHODE

Il nous a semblé intéressant de voir si certaines approximations permettraient d'alléger les calculs. L'étude des paramètres variationnels, obtenus pour les diverses fonctions d'onde utilisées et dont certains sont rassemblés dans le tableau XVI, fait apparaître que le coefficient a_1^N du terme en $1/r_{iN}$ est très voisin de -1. Cette valeur est d'ailleurs celle obtenue lors du calcul atomique (chapitre II).

Ce résultat suggère de fixer à -1 la valeur de a_N^1. Les expressions (IV-6) et (IV-7) du self-couplage et du couplage deviennent alors :

$$J_{NN} = J^1_{NN} + \frac{e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N^2 \left\{ \sum_{k,l}^{P} a_k^N a_l^N D_{kl} + 2 \sum_{k}^{P} a_k^N (C_k^N - D_{1k}) \right\} \qquad (IV\text{-}12)$$

$$J_{NN'} = J^1_{NN'} + \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ \sum_{k,l}^{P} a_k^N a_l^{N'} A_{kl} + \sum_{k}^{P} \left[a_k^N (B_k^N - A_{1k}) + a_k^{N'} (B_k^{N'} - A_{k1}) \right] \right\} \qquad (IV\text{-}13)$$

Les indices k et l varient de 2 au nombre de paramètres **P**. Les quantités J^1_{NN} et $J^1_{NN'}$ sont données par :

$$J^1_{NN} = \frac{e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N^2 (D_{11} - 2C_1^N) \qquad (IV\text{-}14)$$

$$J^1_{NN'} = \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} (A_{11} - B_1^N - B_1^{N'}) \qquad (IV\text{-}15)$$

Elles représentent la contribution des termes en $1/r_{iN}$.

Fonction d'onde		WEINBAUM	L.C.A.O. (1,2)	HEITLER-LONDON
1 paramètre		- 1,000 353	- 1,000 348	- 1,000 307
2 paramètres	1	- 0,999 783	- 0,999 826	- 0,999 791
	2	3,001 600	2,761 119	2,675 956
3 paramètres	1	- 0,999 912	- 0,999 904	- 0,999 927
	2	2,251 246	2,293 348	1,896 463
	3	1,313 277	0,818 584	1,156 119

- TABLEAU XVI -

A l'aide de ces expressions, on peut alors effectuer les calculs suivant les méthodes I et II ; nous noterons ces résultats I' et II'. Dans chacune de ces méthodes, la détermination des paramètres variationnels conduit à un système linéaire analogue à (IV-9), mais

dans lequel le second membre est modifié.

Les résultats obtenus avec cette approximation sont donnés dans le tableau XVII où nous avons également porté les valeurs données par les méthodes I et II. On constate que, dans la méthode I, l'approximation modifie sensiblement la constante de couplage pour des fonctions de variation à 2, 3 et 4 paramètres. Par contre, on obtient un résultat très voisin dans le cas d'une fonction à cinq paramètres. Pour la méthode II, les valeurs sont plus faibles.

Méthode	WEINBAUM				HEITLER-LONDON			
	2	3	4	5	2	3	4	5
I	32,30	31,67	18,81	61,20	19,70	19,24	52,77	44,72
I'	0,85	44,59	78,98	61,40	- 1,62	28,28	56,63	44,89
II	39,44	50,77	61,65	63,93	25,76	34,65	44,18	45,69
II'	29,77	39,78	50,64	52,94	18,98	27,82	37,34	38,86
Méthode	L.C.A.O. ($\alpha = 1,2$)				WANG			
	2	3	4	5	2	3	4	5
I	20,61	19,88	33,45	26,15	36,32	35,44	97,04	82,27
I'	4,93	28,12	38,34	26,16	- 2,78	52,22	104,25	82,58
II	21,47	25,42	28,00	29,36	47,40	63,71	81,27	84,03
II'	17,85	18,80	21,37	22,75	34,96	51,12	68,67	71,44

- TABLEAU XVII -

On peut trouver une justification à cette approximation dans l'étude de l'équation de perturbation (III-18) qui, avec la relation (A-2) du commutateur, s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{2} (-1)^i \left\{ \Delta_i F_N(i) + 2 \vec{\nabla}_i F_N(i) \cdot \vec{\nabla}_i - A_{iN} \right\} |\varphi_0\rangle = 0$$

Si on effectue la substitution :

$$F_N(i) = -\frac{1}{r_{iN}} + G_N(i)$$

cette équation devient :

$$\sum_{i=1}^{2} (-1)^i \left\{ -\Delta_i\left(\frac{1}{r_{iN}}\right) + \frac{2}{r_{iN}^2}\frac{\partial}{\partial r_{iN}} + \Delta_i\, G_N(i) + 2\vec{\nabla}_i G_N(i) \cdot \vec{\nabla}_i - A_{iN} \right\} |\varphi_0\rangle = 0$$

En tenant compte de la relation :

$$\Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\,\delta(r)$$

on obtient l'équation simplifiée dans le cas où A_{iN} est l'opérateur de FERMI :

$$\sum_{i=1}^{2} (-1)^i \left\{ \Delta_i\, G_N(i) + 2\,\vec{\nabla}_i\, G_N(i) \cdot \vec{\nabla}_i + \frac{2}{r_{iN}^2}\frac{\partial}{\partial r_{iN}} \right\} |\varphi_0\rangle = 0$$

Ainsi, prendre le coefficient de $\frac{1}{r_{iN}}$ égal à -1 revient à éliminer l'opérateur de l'équation de perturbation. On obtiendrait un résultat analogue avec l'opérateur de GRESSON, HALL et REES.

II - MODIFICATION DE LA FONCTION DE VARIATION (Méthode III)

La méthode précédente présente l'avantage de conduire à une bonne convergence tant pour le self-couplage que pour le couplage et présente donc une amélioration par rapport aux calculs développés dans le chapitre III.

En fait, le théorème des variations ne s'applique en toute rigueur qu'à l'énergie totale du second ordre :

$$E^2 = E_{NN} + E_{NN'} + E_{N'N'}$$

Ainsi, dans cette méthode, la convergence de $E_{NN'}$ n'est assurée que par

suite des ordres de grandeur très différents du self-couplage et du couplage.

Nous allons montrer qu'une modification de la fonction de variation peut permettre l'obtention simultanée du minimum de l'énergie de self-couplage et de l'état stationnaire du couplage.

1°) PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode consiste à doubler le nombre de paramètres de la fonction de variation afin de le rendre plus symétrique en N et N'. On adoptera la forme suivante :

$$F_{iN} = a_1^N \frac{1}{r_{iN}} + a_2^N \text{ Log } r_{iN} + \ldots\ldots + b_1^N \frac{1}{r_{iN'}} + b_2^N \text{ Log } r_{iN'} + \ldots\ldots$$

Soit, de manière générale :

$$F_{iN} = \sum_k^P \left\{ a_k^N U_{kN}(i) + b_k^N V_{kN'}(i) \right\} \qquad \text{(IV-16)}$$

Les relations (IV-6) et (IV-7) donnant le self-couplage et le couplage deviennent alors :

$$J_{NN} = \frac{e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N^2 \left\{ \sum_{k,l}^P (a_k^N a_l^N D_{kl} + b_k^N b_l^N D'_{kl} + a_k^N b_l^N A_{kl} + a_k^N b_k^N A_{lk}) + 2 \sum_k^P (a_k^N \mathbb{C}_k^N + b_k^N B_k^{N'}) \right\} \qquad \text{(IV-17)}$$

$$J_{NN'} = \frac{2 e^2 h}{9 \pi^2 mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ \sum_{k,l}^P (a_k^N a_l^{N'} A_{kl} + b_k^N b_l^{N'} A_{lk} + a_k^N b_l^{N'} D_{kl} + b_k^N a_l^{N'} D'_{kl}) + \sum_k^P (a_k^N B_k^N + b_k^N C_k^{N'} + a_k^{N'} B_k^{N'} + b_k^{N'} C_k^N) \right\} \qquad \text{(IV-18)}$$

Dans ces expressions, les divers éléments de matrice ont été définis précédemment. $J_{N'N'}$ est donné par une expression du type (IV-17) mais dans laquelle on doit changer l'indice N en N'. Les intégrales D'_{kl} sont analogues à D_{kl} pour les termes $V_{kN'}$.

La condition de minimum de l'énergie de self-couplage conduit au système linéaire :

$$\begin{cases} \sum_{1}^{P} (a_1^N D_{k1} + b_1^N A_{k1}) + C_k^N = 0 \\ \sum_{1}^{P} (a_1^N A_{k1} + b_1^N D'_{k1}) + B_k^{N'} = 0 \end{cases} \qquad (IV\text{-}19)$$

$$k = 1, 2 \ldots\ldots P$$

qui permet de déterminer les paramètres variationnels a_1^N et b_1^N. De même, la minimisation de $J_{NN'}$ donne le système :

$$\begin{cases} \sum_{1}^{P} (a_1^{N'} D'_{k1} + b_1^{N'} A_{k1}) + C_k^{N'} = 0 \\ \sum_{1}^{P} (a_1^{N'} A_{k1} + b_1^{N'} D_{k1}) + B_k^N = 0 \end{cases} \qquad (IV\text{-}20)$$

$$k = 1, 2 \ldots\ldots P$$

pour les paramètres $a_1^{N'}$ et $b_1^{N'}$. Dans ces deux systèmes, nous avons tenu compte du fait que la matrice A est symétrique. $J_{NN'}$ s'écrit alors :

$$J_{NN'} = \frac{2\, e^2\, h}{9\, \pi^2\, mc^2}\, \gamma_N\, \gamma_{N'} \sum_{k}^{P} (a_k^N B_k^N + b_k^N C_k^{N'})$$

L'étude de l'état stationnaire de $J_{NN'}$, telle que nous l'avons exposée au chapitre III conduit aux mêmes systèmes pour la détermination de a_1^N, $a_1^{N'}$, b_1^N et $b_1^{N'}$.

Ainsi, avec la forme (IV-16) de la fonction de variation, on obtient, avec le même jeu de paramètres variationnels, le minimum du self-couplage et la valeur stationnaire du couplage. Cette méthode fait donc le lien entre les méthodes I et II exposées précédemment.

2°) RESULTATS

Les valeurs données par cette méthode sont rassemblées dans le tableau XVIII pour des fonctions de variation à 2 et 4 paramètres. Nous avons également porté les valeurs obtenues par la méthode II pour 1 et 2 paramètres. Les fonctions de variation étant alors :

$$a_1^N \frac{1}{r_{iN}} \qquad \text{et} \qquad a_1^N \frac{1}{r_{iN}} + a_2^N \operatorname{Log} r_{iN}$$

on constate que l'addition du terme $b_1^N \frac{1}{r_{iN'}}$, à la fonction de variation à 1 paramètre, n'apporte aucun changement à la constante de couplage. Ceci provient des ordres de grandeur relatifs des éléments de matrice intervenant dans le système.

Fonction d'onde	III 2 paramètres	II 1 paramètre	III 4 paramètres	II 2 paramètres
WEINBAUM	11,00	11,00	44,15	39,44
L.C.A.O. 1,2	6,63	6,63	23,45	21,47
HEITLER-LONDON	6,83	6,83	29,25	25,76
WANG	12,59	12,59	49,29	47,40

- TABLEAU XVIII -

En effet, les paramètres a_1^N et b_1^N sont donnés par :

$$a_1^N = - \frac{D_{11}\, C_1^N - A_{11}\, B_1^{N'}}{D_{11}^{\,2} - A_{11}^{\,2}}$$

$$b_1^N = - \frac{D_{11}\, B_1^{N'} - A_{11}\, C_1^N}{D_{11}^{\,2} - A_{11}^{\,2}}$$

où les quantités D_{11}, A_{11}, $B_1^{N'}$ et C_1^N ont les valeurs suivantes, pour la fonction de WEIMBAUM :

D_{11}	$0{,}151\ 505.10^{6}$	C_1^N	$0{,}151\ 558.10^{6}$
A_{11}	$0{,}322\ 804.10^{-2}$	$B_1^{N'}$	$-\ 0{,}934\ 702$

Ainsi, comme A_{11}^2 est très faible devant D_{11}^2, on peut le négliger et :

$$a_1^N \simeq -\frac{C_1^N}{D_{11}} + \frac{A_{11}\ B_1^{N'}}{D_{11}^{\ 2}}$$

$$b_2^N \simeq -\frac{B_1^{N'}}{D_{11}} + \frac{A_{11}\ C_1^N}{D_{11}^{\ 2}}$$

Dans l'expression de a_1^N, le second terme est de l'ordre de 10^{-14}. Il est négligeable devant le premier terme qui est voisin de l'unité. La valeur de a_1^N est celle que l'on obtient dans la méthode II. Pour b_1^N, les deux termes sont du même ordre de grandeur, ils conduisent à une valeur très faible : $0{,}614\ 812.10^{-5}$. La constante de couplage, pour ce cas, s'écrit :

$$J_{NN'} = \frac{2\ e^2\ h}{9\ \pi^2\ mc^2}\ \gamma_N\ \gamma_{N'} \left\{ a_1^N\ B_1^N + b_1^N\ C_1^N \right\}$$

On constate, sur cette relation, que, étant donné les ordres de grandeur relatifs des termes, les deux paramètres agissent d'une manière équivalente.

Dans le cas de 4 paramètres, on obtient des valeurs sensiblement plus fortes que les valeurs correspondantes pour la méthode II. Il faut noter que la résolution du système linéaire, dans cette méthode, est assez délicate car la matrice est très mal conditionnée.

--- oOo ---

- CHAPITRE V -

METHODE DE PERTURBATION DES ORBITALES ATOMIQUES

--- oOo ---

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié une méthode de perturbation-variation qui consiste à calculer la constante de couplage et de self-couplage au moyen d'orbitales moléculaires perturbées. Le choix de ces orbitales est effectué par analogie avec la résolution du problème atomique.

Nous décrirons, dans ce chapitre, une méthode un peu différente. Elle consiste à reconstruire la fonction d'onde moléculaire sur la base des orbitales atomiques perturbées. Nous montrerons, en outre, que cette résolution est plus complète que la précédente. Les calculs seront effectués pour une orbitale moléculaire L.C.A.O.

I - EQUATIONS GENERALES

1°) FONCTION D'ONDE PERTURBEE

Dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires, la fonction d'onde décrivant le mouvement des électrons en l'absence de perturbation, pour la molécule d'hydrogène deutérié, est :

$$\psi_0 = \varphi_0(1)\ \varphi_0(2)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ [\alpha(1)\ \beta(2) - \beta(1)\ \alpha(2)] \qquad (V\text{-}1)$$

où $\alpha(i)$ et $\beta(i)$ sont les fonctions de spin et $\varphi_0(i)$ une orbitale moléculaire monoélectronique. Nous utiliserons l'approximation L.C.A.O. qui consiste à écrire :

$$\varphi_0(i) = \mathcal{N} \left[\chi_H^0(i) + \chi_D^0(i)\right] \qquad (V\text{-}2)$$

$\chi_H^0(i)$ et $\chi_D^0(i)$ étant les orbitales atomiques centrées sur les atomes H et D :

$$\chi_H^0(i) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r_{iH}}$$

$$\chi_D^0(i) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r_{iD}} \qquad (V\text{-}3)$$

est le coefficient de normalisation :

$$\mathcal{N} = \left[2(1 + S)\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$S = \langle \chi_H^0(i) | \chi_D^0(i) \rangle \qquad (V\text{-}4)$$

Nous construirons la fonction d'onde perturbée sur le même schéma ; soit :

$$\psi = \varphi(1)\ \varphi(2)\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\ \beta(2) - \beta(1)\ \alpha(2)\right] \qquad (V\text{-}5)$$

où $\varphi(i)$ est l'orbitale moléculaire perturbée de l'électron i :

$$\varphi(i) = \varphi_0(i) + \varphi_1(i) \qquad (V\text{-}6a)$$

$$\varphi_1(i) = \mathcal{F}_H(i)\ S_{iz}\ \chi_H^0(i) + \mathcal{F}_D(i)\ S_{iz}\ \chi_D^0(i) \qquad (V\text{-}6b)$$

Dans cette dernière expression, $\mathcal{F}_H(i)$ et $\mathcal{F}_D(i)$ sont les fonctions déterminées par la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER relative à l'atome en présence de perturbation (III-17) :

$$\mathcal{F}_H(i) = \frac{2m}{\hbar^2} F_H(i)$$

$$F_H(i) = a_1^H \frac{1}{r_{iH}} + a_2^H \text{ Log } r_{iH} + a_3^H r_{iH}$$

Les coefficients a_1^H , a_2^H et a_3^H ont été déterminés au chapitre II.

La fonction d'onde ψ s'écrit avec (V-6a) :

$$\psi = \psi_0 + [\varphi_1(1)\ \varphi_0(2) + \varphi_0(1)\ \varphi_1(2)]\Phi_S^0 + \varphi_1(1)\ \varphi_1(2)\ \Phi_S^0 \qquad (V\text{-}7)$$

où Φ_S^0 est la fonction de spin. En utilisant (V-6b), le second terme de (V-7) devient :

$$\varphi_1(1)\ \varphi_0(2) + \varphi_0(1)\ \varphi_1(2) = [\mathcal{F}_H(1)\ S_{1z}\ \chi_H^0(1)\ \varphi_0(2) + \mathcal{F}_H(2)\ S_{2z}\ \chi_H^0(2)\ \varphi_0(1)]$$

$$+ [\mathcal{F}_D(i)\ S_{1z}\ \chi_D^0(1)\ \varphi_0(2) + \mathcal{F}_D(2)\ S_{2z}\ \chi_D^0(2)\ \varphi_0(1)]$$

Le troisième terme de (V-7) se développe d'une manière analogue.

Ainsi, en utilisant les notations du chapitre III, ψ peut s'écrire :

$$|\psi> = |00> + \mu|10> + \nu|01> + \mu^2|20> + \nu^2|02> + \mu\nu|11> \qquad (V\text{-}8)$$

avec :

$$|00> = |\psi_0> = \varphi_0(1)\ \varphi_0(2)\ \Phi_S^0$$

$$|10> = \frac{m}{\hbar^2}\ [F_H(1)\ \chi_H^0(1)\ \varphi_0(2) - \varphi_0(1)\ F_H(2)\ \chi_H^0(2)]\ \Phi_T^0$$

$$|01> = \frac{m}{\hbar^2}\ [F_D(1)\ \chi_D^0(1)\ \varphi_0(2) - \varphi_0(1)\ F_D(2)\ \chi_D^0(2)]\ \Phi_T^0$$

(V-9)

$$|20> = -\frac{m^2}{\hbar^4}\ F_H(1)\ \chi_H^0(1)\ F_H(2)\ \chi_H^0(2)\ \Phi_S^0$$

$$|02> = -\frac{m^2}{\hbar^4}\ F_D(1)\ \chi_D^0(1)\ F_D(2)\ \chi_D^0(2)\ \Phi_S^0$$

$$|11> = -\frac{m^2}{\hbar^4}\ [F_H(1)\ \chi_H^0(1)\ F_D(2)\ \chi_D^0(2) + F_D(1)\ \chi_D^0(1)\ F_H(2)\ \chi_H^0(2)]\ \Phi_S^0$$

Φ_T^o est la fonction de spin de l'état triplet. Les constantes μ et ν sont données par (III-1c) et (III-1d).

2°) CALCUL DE L'ENERGIE PERTURBEE

Comme nous venons de le voir, la fonction d'onde, dans cette méthode, prend la forme générale du développement de perturbation (III-3). Nous calculerons donc l'énergie perturbée à l'aide des relations données au chapitre III, sans faire l'approximation qui consiste à écrire que $|00>$ est fonction propre de H_{00}. Cette approximation, en effet, fait disparaître de l'énergie les termes faisant intervenir la fonction $|11>$. Dans ces conditions, l'énergie perturbée est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{11} = &< 00|H_{00} - E_{00}|11> + < 11|H_{00} - E_{00}|00> \\ &+ < 01|H_{00} - E_{00}|10> + < 10|H_{00} - E_{00}|01> \\ &+ < 00|H_{10} - E_{10}|01> + < 01|H_{10} - E_{10}|00> \\ &+ < 00|H_{01} - E_{01}|10> + < 10|H_{01} - E_{01}|00> \end{aligned} \qquad \text{(V-10)}$$

où E_{00}, E_{10}, E_{01} sont données respectivement par (III-8a), (III-8b) et (III-8c).

Pour faciliter le calcul de (V-10), nous prendrons l'opérateur non perturbé (II-18) sous la forme :

$$H_{00} = h_0(1) + h_0(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad \text{(V-11a)}$$

$$h_0(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_{iH}} - \frac{Ze^2}{r_{iD}} \qquad \text{(V-11b)}$$

Les opérateurs de perturbation H_{10} et H_{01} sont définis par les relations (III-1a) et (III-1b).

II - EXPRESSION DE LA CONSTANTE DE COUPLAGE

En tenant compte du fait que opérateurs et fonctions perturbées sont réels et que les énergies de perturbation du premier ordre E_{10} et E_{01} sont nulles, E_{11} s'écrit :

$$E_{11} = 2\Big[\langle 00|H_{00} - E_{00}|11\rangle + \langle 01|H_{00} - E_{00}|10\rangle + \langle 00|H_{10}|01\rangle + \langle 00|H_{01}|10\rangle\Big] \qquad (V\text{-}12)$$

L'évaluation des différents termes de (V-12) nous conduira à la constante de couplage.

1°) CALCUL DE $\langle 00|H_{00} - E_{00}|11\rangle$

D'après (III-8a), l'énergie du système non perturbé est donnée par :

$$E_{00} = 2\, o_{00} + B_{00}^{00} \qquad (V\text{-}13)$$

avec :

$$o_{00} = \langle \varphi_0(1)|h_0(1)|\varphi_0(1)\rangle$$

$$B_{00}^{00} = \langle \varphi_0(1)\ \varphi_0(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\varphi_0(1)\ \varphi_0(2) \qquad (V\text{-}14)$$

L'évaluation analytique de ces intégrales, lorsque l'on remplace $\varphi_0(i)$ par son expression (V-2) ne présente aucune difficulté (69).

On peut exprimer, d'une manière analogue, $\langle 00|H_{00}|11\rangle$ et $\langle 00|11\rangle$:

$$\langle 00|H_{00}|11\rangle = -\frac{2m^2}{\hbar^4}\left[o_{OH}\, s_{OD} + o_{OD}\, s_{OH} + B_{OD}^{OH}\right]$$

$$\langle 00|11\rangle = -\frac{2m^2}{\hbar^4}\, s_{OH}\, s_{OD}$$

où les intégrales S_{OH} , O_{OH} et B_{OD}^{OH} sont définies par :

$$S_{OH} = \langle \varphi_O(1) | F_H(1)\ \chi_H^o(1) \rangle$$

$$O_{OH} = \langle \varphi_O(1) | h_O(1) | F_H(1)\ \chi_H^o(1) \rangle \qquad (V\text{-}15)$$

$$B_{OD}^{OH} = \langle \varphi_O(1)\ \varphi_O(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | F_H(1)\ \chi_H^o(1)\ F_D(2)\ \chi_D^o(2) \rangle$$

On obtient S_{OD} et O_{OD} en remplaçant dans S_{OH} et O_{OH} l'indice H par D. Ainsi, le premier terme de E_{11} devient :

$$\frac{\hbar^4}{2m^2} \langle OO | H_{OO} - E_{OO} | 11 \rangle = (2\ O_{OO} + B_{OO}^{OO}) S_{OH}\ S_{OD} - (O_{OH}\ S_{OD} + O_{OD}\ S_{OH} + B_{OD}^{OH})$$

(V-16)

2°) CALCUL DE $\langle 01 | H_{OO} - E_{OO} | 10 \rangle$

Ce terme se calcule comme le précédent en explicitant l'opérateur H_{OO} et les fonctions perturbées ; on obtient :

$$\frac{\hbar^4}{2m^2} \langle 01 | H_{OO} | 10 \rangle = \left[O_{HD} - O_{OD}\ S_{OH} - O_{OH}\ S_{OD} + O_{OO}\ S_{HD} \right] + \left[B_{HD}^{OO} - B_{OD}^{OH} \right]$$

$$\frac{\hbar^4}{2m^2} \langle 01 | 10 \rangle = \left[S_{HD} - S_{OH}\ S_{OD} \right]$$

avec :

$$O_{HD} = \langle F_H(1)\ \chi_H^o(1) | h_O(1) | F_D(1)\ \chi_D^o(1) \rangle$$

$$S_{HD} = \langle F_H(1)\ \chi_H^o(1) | F_D(1)\ \chi_D^o(1) \rangle \qquad (V\text{-}17)$$

$$B_{HD}^{OO} = \langle \varphi_O(1)\ F_H(2)\ \chi_H^o(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_O(1)\ F_D(2)\ \chi_D^o(2) \rangle$$

Ainsi :

$$\frac{\hbar^4}{2m^2} < 01 | H_{00} - E_{00} | 10 > = O_{HD} - O_{OD}\, S_{OH} - O_{OH}\, S_{OD} + O_{00}\, S_{HD} + B_{HO}^{00} - B_{OD}^{OH} - (2\, O_{00} + B_{00}^{00})\,(S_{HD} - S_{OH}\, S_{OD}) \qquad (V\text{-}18)$$

3°) CALCUL DE $< 00 | H_{10} | 01 >$ et $< 00 | H_{01} | 10 >$

Les deux derniers termes de E_{11} sont plus simples que les précédents ; leur évaluation ne comporte que des intégrales monoélectroniques. Par suite de la symétrie des opérateurs et des fonctions, il suffit de calculer un seul de ces éléments de matrice. On obtient l'autre en interchangeant les indices H et D. Les opérateurs H_{10} et H_{01} faisant intervenir le spin électronique, on utilise la relation :

$$S_{iz}\, \Phi_T^o = \pm \frac{1}{2}\, \Phi_S^o$$

les signes + et - étant pris respectivement lorsque i égale 1 et 2. On obtient :

$$\frac{\hbar^2}{m} < 00 | H_{10} | 01 > = A_{00}^H\, S_{OD} \qquad (V\text{-}19)$$

où :

$$A_{OD}^H = < \varphi_O(1) | A_{1H} | F_D(1)\, \chi_D^o(1) >$$
$$A_{00}^H = < \varphi_O(1) | A_{1H} | \varphi_O(1) \qquad (V\text{-}20)$$

De même :

$$\frac{\hbar^2}{m} < 00 | H_{01} | 10 > = A_{OH}^D - A_{00}^D\, S_{OH} \qquad (V\text{-}21)$$

4°) EXPRESSION DE E_{11}

A l'aide des relations (V-16), (V-18), (V-19) et (V-21), E_{11} s'écrit :

$$E_{11} = \frac{4m^2}{h^4}\Big[(2\,O_{OO} + B_{OO}^{OO})\,(2\,S_{OH}\,S_{OD} - S_{HD}) + (B_{HD}^{OO} - 2\,B_{OD}^{OH}) + O_{HD} - 2\,O_{OD}\,S_{OH} - 2\,O_{OH}\,S_{OD} + O_{OO}\,S_{HD}\Big] + \frac{2m}{h^2}\Big[A_{OD}^{H} + A_{OH}^{D} - A_{OO}^{H}\,S_{OD} - A_{OO}^{D}\,S_{OH}\Big] \quad (V\text{-}22)$$

La constante de couplage (III-12) est alors :

$$J_{HD} = \frac{2\,e^2\,h}{9\,\pi^2\,mc^2}\,\gamma_H\,\gamma_D\Big[(2\,O_{OO} + B_{OO}^{OO})\,(2\,S_{OH}\,S_{OD} - S_{HD}) + B_{HD}^{OO} - 2\,B_{OD}^{OH} + O_{HD} - 2\,O_{OD}\,S_{OH} - 2\,O_{OH}\,S_{OD} + O_{OO}\,S_{HD} + A_{OD}^{H} + A_{OH}^{D} - A_{OO}^{H}\,S_{OD} - A_{OO}^{D}\,S_{OH}\Big] \quad (V\text{-}23)$$

où les intégrales sont exprimées en unités atomiques. On peut obtenir une expression plus simple en tenant compte du fait que, par suite de la symétrie moléculaire, plusieurs intégrales de (V-23) sont égales. On obtient ainsi :

$$J_{HD} = \frac{2\,e^2\,h}{9\,\pi^2\,mc^2}\,\gamma_H\,\gamma_D\Big[(2\,O_{OO} + B_{OO}^{OO})\,(2\,S_{OH}\,S_{OD} - S_{HD}) + (B_{HD}^{OO} - 2\,B_{OD}^{OH}) + (O_{HD} - 4\,O_{OD}\,S_{OH} + O_{OO}\,S_{HD}) + 2\,(A_{OD}^{H} - A_{OO}^{H}\,S_{OD})\Big] \quad (V\text{-}24)$$

III - RESULTATS - DISCUSSION

L'expression (V-24) de J_{HD} est générale. Elle est analogue à (III-26) pour la méthode utilisée dans ce chapitre : la perturbation des orbitales atomiques.

On peut, de la même manière que précédemment, exprimer J_{HD} en fonction des paramètres a_k^H et a_k^D intervenant dans $F_H(i)$ et $F_D(i)$:

$$J_{HD} = \frac{2\,e^2\,h}{9\,\pi^2\,mc^2}\,\gamma_H\,\gamma_D \left\{ \sum_{k,1} a_k^H\, a_1^D \left[2\,E_{OO}\,S_{OH}(k)\,S_{OD}(1) \right.\right.$$
$$(O_{OO} - E_{OO})S_{HD}(k,1) + B_{HD}^{OO}(k,1) - 2\,B_{OD}^{OH}(k,1)$$
$$\left.\left. + O_{HD}(k,1) - 4\,O_{OD}(k)\,S_{OH}(k) \right] \right.$$
$$\left. + \sum_k (a_k^H + a_k^D) \left[A_{OD}^H(k) - A_{OO}^H\,S_{OD}(k) \right] \right\} \qquad \text{(V-25)}$$

où les indices k et 1 signifient que l'on calcule ces intégrales avec $\frac{1}{r_{iH}}$ si k = 1, Log r_{iH} si k = 2, ...etc., par exemple :

$$S_{OH}(1) = \langle \varphi_O | \frac{1}{r_H}\,\chi_H^o \rangle$$

On pourrait, à l'aide de cette relation, appliquer le principe des méthodes I, II ou III en considérant les quantités a_k^H et a_k^D comme des paramètres variationnels.

La forme de (V-25) est analogue à (III-27) obtenue dans la méthode de perturbation de l'orbitale moléculaire. Nous avons vu, au chapitre III, qu'une telle relation ne permettait pas d'obtenir un minimum pour J_{HD}. Il en sera de même avec (V-25) ; ces relations ne sont pas des formes quadratiques vraies.

L'intérêt d'utiliser des orbitales atomiques perturbées réside dans le fait que les paramètres peuvent être pris dans la résolution de l'atome. Cette méthode évite de calculer les termes de self-couplage et permet donc de réaliser le calcul en utilisant l'opérateur de contact de FERMI.

Ainsi :

$$a_1^H = -\,1$$

$$a_2^H = 2\alpha$$

$$a_3^H = 2\alpha^2$$

où α est la charge nucléaire effective.

Dans le calcul numérique que nous avons effectué de la relation (V-25), nous avons négligé les intégrales biélectroniques :

$$B_{HD}^{OO}(k,1) - 2\, B_{OD}^{OH}(k,1)$$

Leur évaluation est en effet très délicate car, outre l'opérateur $\frac{e^2}{r_{12}}$, il intervient les fonctions $\frac{1}{r_H}$ et Log r_H. On peut penser que ce terme qui se présente sous la forme d'une différence, influe peu.

Pour $\alpha = 1,2$ et R = 0,74 Å, la relation (V-25) conduit à une constante de couplage :

$$J_{HD} = 36,64 \text{ Hz}$$

Cette valeur est très supérieure aux meilleures valeurs obtenues par les méthodes I (26,15 Hz), II (29,36 Hz) et III (23,45 Hz). Elle se rapproche de la valeur expérimentale (42,94 Hz).

Ce résultat semble montrer que cette méthode constitue une approche intéressante pour le calcul des constantes de couplage. Elle évite l'utilisation de la méthode des variations pour déterminer les paramètres, ce qui simplifie notablement les calculs. En outre, on ne suppose plus, comme précédemment, que $|OO>$ est fonction propre de H_{OO}.

--- oOo ---

- CHAPITRE VI -

REMARQUES SUR L'UTILISATION DE LA METHODE DE PERTURBATION - VARIATION

--- oOo ---

Nous venons, dans les chapitres précédents, de décrire successivement quatre méthodes de calcul des constantes de couplage. Trois d'entre elles sont étroitement reliées. Ce travail nous a amené à préciser un certain nombre de points relatifs à l'application de la méthode de perturbation-variation. L'objet de ce chapitre sera d'en dégager les idées générales qui, jusqu'à présent, ont été plus ou moins masquées par les développements liés au cas particulier que nous avons traité dans ce travail. Nous envisagerons, tour à tour, le cas d'une simple et d'une double perturbation et nous ferons quelques remarques sur le formalisme de RAMSEY. Dans une dernière partie, nous comparerons les diverses méthodes utilisées.

I - CAS D'UNE SIMPLE PERTURBATION

Soit H_0 l'opérateur représentant un système non perturbé et λH_1 une perturbation supposée faible devant H_0. L'hamiltonien total du système est :

$$H = H_0 + \lambda H_1 \qquad (VI-1)$$

Ses fonctions propres et ses valeurs propres peuvent être mises sous la forme :

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \ldots\ldots$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \ldots\ldots$$

Nous supposerons, dans la suite, que l'énergie perturbée du premier ordre E_1 est nulle comme dans les cas étudiés précédemment. L'énergie totale jusqu'au second ordre est alors :

$$E = E_0 + \lambda^2 E_2 \qquad (VI-2)$$

où $$E_0 = \langle \psi_0 | H_0 | \psi_0 \rangle$$

Dans le cas où ψ_0 est fonction propre de H_0, E_2 est donnée par :

$$E_2 = \langle \psi_1 | H_0 - E_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_0 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle \qquad (VI-3)$$

Développons la fonction perturbée inconnue ψ_1 sur la base de fonctions connues ψ_i selon :

$$\psi_1 = \sum_i^P c_i \varphi_i \qquad (VI-4)$$

où les quantités c_i sont des paramètres. L'application de la méthode des variations consiste à déterminer les coefficients c_i par la condition d'extrémum de l'énergie approchée $\widetilde{E}$:

$$\frac{\partial \widetilde{E}}{\partial c_i} = 0 \qquad (VI-5)$$

Comme : $$\widetilde{E} = E_0 + \lambda^2 \widetilde{E}_2$$

Cette dernière condition s'écrit :

$$\frac{\partial \widetilde{E}_2}{\partial c_i} = 0 \qquad (VI-6)$$

L'énergie approchée du système $\tilde{E}$ étant toujours supérieure à l'énergie réelle E, on voit que ceci est encore vrai pour l'énergie perturbée du second ordre :

$$\tilde{E}_2 \geqslant E_2 \qquad (VI-7)$$

Si ψ_0 n'est pas fonction propre de H_0, l'expression de E_2 est alors :

$$E_2 = \langle \psi_0 | H_0 - E_0 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_0 - E_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_1 | H_0 - E_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_0 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle \qquad (VI-8)$$

Elle fait intervenir ψ_2. Ainsi, en toute rigueur, il faut développer ψ_1 et ψ_2 sur la base de fonctions connues. On peut cependant négliger les deux éléments de matrice où ψ_2 intervient car ils sont très faibles (70). On utilise alors l'expression (VI-2). C'est ce que nous avons fait dans le calcul du self-couplage. Dans ces conditions, la méthode des variations permet d'écrire :

$$\tilde{E} \geqslant E$$

mais n'implique plus, comme précédemment, la condition (VI-7).

Pour un nombre P de fonctions de base et de paramètres variationnels, on obtient une énergie approchée $\tilde{E}_2^{\,P}$. Une conséquence du théorème des variations est que, pour (P + 1) paramètres, on a :

$$\tilde{E}_2^{\,P+1} \leqslant \tilde{E}_2^{\,P}$$

On doit donc observer une convergence, mais on ne sait pas si, pour une base infinie, $\tilde{E}_2^{\infty}$ sera supérieure ou inférieure à l'énergie E_2 réelle. C'est le cas du calcul du self-couplage.

Au lieu d'effectuer sur E_2 l'approximation précédente, on pourrait introduire, à l'aide de la décomposition de STERNHEIMER (71) un hamiltonien non perturbé effectif et traiter la partie restante comme une perturbation. Ceci revient alors à effectuer une méthode de double perturbation.

II - CAS D'UNE DOUBLE PERTURBATION

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = H_0 + \mu H_{10} + \nu H_{01}$$

H_{10} et H_{01} étant les deux perturbations apportées au système décrit par H_0. L'énergie perturbée jusqu'au second ordre est donnée par :

$$E = E_0 + \mu E_{10} + \nu E_{01} + \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu \nu E_{11}$$

Nous nous limiterons au cas où :

* L'énergie du premier ordre est nulle

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_2 \\ E_2 &= \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu \nu E_{11} \end{aligned} \qquad (\text{VI-9})$$

* Les fonctions ψ_{10} et ψ_{01} n'améliorent pas E_0. C'est le cas dans les calculs de constante de couplage à cause de la fonction de spin.

* ψ_{10} et ψ_{01} sont développées sous forme de combinaison linéaire de fonctions connues.

Les résultats obtenus au paragraphe précédent, sur l'énergie perturbée du deuxième ordre, restent encore valables. Ils s'appliquent à l'énergie perturbée totale du second ordre E_2 et aux énergies E_{20} et E_{02} correspondant à chaque perturbation si on les considère isolément. Ainsi, dans le cas où E_0 est connue rigoureusement, on pourra atteindre l'énergie réelle E_2 en augmentant la dimension de la base. Sinon, seul le critère de convergence donnera la meilleure fonction correspondant à la famille de fonctions choisies.

Développons les fonctions perturbées ψ_{10} et ψ_{01} sous la forme :

$$\begin{cases} \psi_{10} = \sum_i a_i \varphi_i \\ \psi_{01} = \sum_i b_i \varphi'_i \end{cases} \qquad (\text{VI-10})$$

La condition d'extrémum de E_2 est alors :

$$\frac{\partial E_2}{\partial a_i} = 0 \qquad \frac{\partial E_2}{\partial b_i} = 0$$

qui conduit au système :

$$\begin{cases} \mu \dfrac{\partial E_{20}}{\partial a_i} + \nu \dfrac{\partial E_{11}}{\partial a_i} = 0 \\ \nu \dfrac{\partial E_{02}}{\partial b_i} + \mu \dfrac{\partial E_{11}}{\partial b_i} = 0 \end{cases} \qquad \text{(VI-11)}$$

Soit :

$$\begin{aligned} &\sum_i^P \left[\mu\, a_i\, A_{ij} + \nu\, b_i\, B_{ij}\right] + \mu\, C_j + \nu\, D_j = 0 \\ &\sum_i^P \left[\mu\, a_i\, B_{ij} + \nu\, b_i\, A'_{ij}\right] + \nu\, C'_j + \mu\, D'_j = 0 \end{aligned} \qquad \text{(VI-12)}$$

$$j = 1,\ 2 \ \ldots\ldots\ P$$

avec :

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | H_0 - E_0 | \varphi_j \rangle$$

$$A'_{ij} = \langle \varphi'_i | H_0 - E_0 | \varphi'_j \rangle$$

$$B_{ij} = \langle \varphi_i | H_0 - E_0 | \varphi'_j \rangle$$

$$C_i = \langle \varphi_i | H_0 - E_0 | \varphi'_j \rangle$$

$$C'_i = \langle \varphi_0 | H_{01} | \varphi'_i \rangle$$

$$D_i = \langle \varphi_0 | H_{01} | \varphi_i \rangle$$

$$D'_i = \langle \varphi_0 | H_{10} | \varphi'_i \rangle$$

En toute rigueur, ce sont ces équations qui doivent être satisfaites. Cependant, si E_{20} et E_{02} sont très supérieurs à E_{11}, comme c'est le cas dans les constantes de couplage, les paramètres (a_i, b_i), qui minimisent séparément E_{20} et E_{02} avec les conditions (Méthode II) :

$$\frac{\partial E_{20}}{\partial a_i} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial E_{02}}{\partial b_i} = 0 \qquad (\text{VI-13})$$

seront très voisins de ceux déterminés à l'aide du système (VI-11). Ils peuvent être cependant très différents de ceux qui correspondent à :

$$\frac{\partial E_{11}}{\partial a_i} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial E_{11}}{\partial b_i} = 0 \qquad (\text{VI-14})$$

qui sont les conditions utilisées dans la méthode I.

Les conditions de minimum :

$$\frac{\partial^2 E_{20}}{\partial a_i^2} > 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial^2 E_{02}}{\partial b_i^2} > 0$$

ne permettent pas de déterminer le signe de la dérivée seconde de E_{11}. Donc, en toute généralité, on ne peut savoir si on a un extrémum ou un point d'inflexion. Nous avons montré que, pour les constantes de couplage (chapitre III), il ne peut s'agir d'un extrémum. Ceci entraîne le manque de convergence.

Envisageons le second cas possible : on développe les fonctions perturbées ψ_{10} et ψ_{01} sur la même base de fonctions connues φ_i :

$$\begin{cases} \psi_{10} = \sum_i a_i \varphi_i \\ \psi_{01} = \sum_i b_i \varphi_i \end{cases} \qquad (\text{VI-15})$$

La fonction perturbée totale d'ordre 1 est alors :

$$\psi = \mu \psi_{10} + \nu \psi_{01} = \sum_i (\mu a_i + \nu b_i) \varphi_i$$

La minimisation séparée des énergies E_{20} et E_{02} conduit, pour déterminer a_i et b_i, au même système que la condition d'état stationnaire de E_{11},

soit :

$$\sum_i a_i A_{ij} + C_i = 0$$

$$\sum_i b_i A_{ij} + C'_i = 0$$

$$j = 1, 2 \ldots\ldots P$$

et le système (VI-11) s'écrit alors :

$$\sum_i^P c_i A_{ij} + \mu C_i + \nu C'_i = 0$$

$$j = 1, 2 \ldots\ldots P$$

avec :

$$c_i = \mu a_i + \nu b_i$$

Ainsi, avec une même collection de paramètres (a_i, b_i), on obtient le minimum de E_{20} et E_{02} et l'état stationnaire de E_{11}. Ceci justifie en quelque sorte la méthode I.

III - CRITIQUE DU FORMALISME DE RAMSEY

Le formalisme précédent correspond aux développements effectués par RAMSEY et exposés au chapitre II. Les fonctions φ_i sont alors les fonctions propres des états excités de H_0. En principe donc, la relation (II-20d) devrait conduire, si on connait les états excités, à la vraie valeur de la constante de couplage.

Envisageons le cas du self-couplage atomique pour lequel on connait la fonction perturbée rigoureuse au premier ordre :

$$\varphi_1 = F\,\varphi_0 = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{r} + 2\alpha \operatorname{Log} r + 2\alpha^2 r + C\right) e^{-\alpha r} \qquad (VI\text{-}16)$$

où la constante C est choisie de manière à ce que φ_1 soit orthogonale à φ_0 :

$$\langle \varphi_0 | \varphi_1 \rangle = 0$$

Ceci entraîne :

$$C = \alpha \left[- 5 + 2\gamma + 2 \text{ Log } 2\alpha \right]$$

γ étant la constante d' EULER.

Dans le formalisme de RAMSEY, la contribution des états discrets à φ_1 est donnée par :

$$\psi_1 = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i = 4\pi \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\langle \varphi_1 | \delta(r) | \varphi_n \rangle}{E_n - E_1} \varphi_n \qquad (\underline{\text{VI-17}})$$

où les fonctions φ_n sont les orbitales hydrogénoïdes des états excités E_n. Seules les orbitales de type s interviennent dans l'expression précédente ; n est le nombre quantique principal. Pour une charge nucléaire égale à 1, on a :

$$\varphi_n = \frac{1}{n^2} \sqrt{\frac{n}{\pi}} \, e^{-\frac{r}{n}} \, F\left(-n+1, 2, \frac{2r}{n}\right)$$

où $F\left(-n+1, 2, \frac{2r}{n}\right)$ est la fonction hypergéométrique dégénérée. Ainsi :

$$\langle \varphi_1 | \delta(r) | \varphi_n \rangle = \frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{n}}{n^2}$$

$$E_n - E_1 = \frac{1}{2} \frac{(n+1)(n-1)}{n^2}$$

et :

$$\frac{\langle \varphi_1 | \delta(r) | \varphi_n \rangle}{E_n - E_1} = \frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{n}}{(n+1)(n-1)}$$

Pour $r = 0$, (VI-17) s'écrit alors :

$$\psi_1 = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-1)\, n(n+1)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

La valeur de (VI-16), pour $r = 0$, étant infinie, on voit que les seuls états discrets ne suffisent pas pour rendre compte du comportement de

la fonction perturbée au voisinage de l'origine. Il faut donc inclure le spectre continu. Ceci explique le manque de convergence des calculs effectués à l'aide de la formule de RAMSEY avec une base tronquée.

La méthode des variations telle que nous l'avons utilisée, avec une base singulière à l'origine, permet d'éviter ces ennuis et semble supérieure au formalisme habituel pour les calculs de constantes de couplage.

IV - CRITIQUE DES DIFFERENTES METHODES

Des remarques précédentes sur les conditions d'application de la méthode de double perturbation-variation, ainsi que des résultats exposés au chapitre II, on peut dégager les critères suivants pour le calcul des constantes de couplage.

En premier lieu, la nature de l'opérateur de contact de FERMI impose que la fonction de variation ait une singularité au noyau. Ceci se déduit de la résolution du cas atomique.

Nous pouvons ensuite distinguer deux cas suivant que les fonctions perturbées ψ_{10} et ψ_{01} sont développées sur la même base de fonctions connues ou sur deux bases différentes. Dans le premier cas, nous avons vu qu'il était indifférent de minimiser le self-couplage ou de calculer la valeur stationnaire du couplage. Les équations déterminant les paramètres sont en effet les mêmes. Si on utilise le formalisme de RAMSEY qui consiste à prendre comme base les fonctions propres de l'opérateur non perturbé, il faut alors inclure dans les calculs le spectre continu pour obtenir la singularité nécessaire à la fonction perturbée.

Dans le second cas, nous avons montré qu'on devait déterminer les paramètres variationnels par minimisation de l'énergie de self-couplage. Par suite des ordres de grandeur très différents du self-couplage et du couplage, ceci est à peu près équivalent à minimiser l'énergie totale de perturbation du second ordre. L'étude de l'état stationnaire du couplage n'a, dans ce cas, qu'une signification limitée.

	Fonction de variation			Méthode de calcul	
Auteurs	Singularité	même base	base différente	E_{20}	E_{11}
DAS-BERSOHN (50)		×		×	
ISHIGURO (30)			×	×	
STEPHEN (31)	×		×		×
O'REILLY (51)	×		×		×
Méthode I	×		×		×
Méthode II	×		×	×	
Méthode III	×	×		×	×

Etude comparée des méthodes de calcul

On peut remarquer, en outre, que le calcul du self-couplage nécessite l'utilisation d'un opérateur différent de l'opérateur de FERMI. On peut prendre, soit celui de BLINDER, soit celui de GRESSON, HALL et REES comme nous l'avons fait. En effet, une fonction de variation possédant une singularité au noyau entraîne, avec l'opérateur de FERMI, une énergie de self-couplage infinie.

Examinons, sur la base de ces critères, les différentes méthodes proposées dans ce travail ainsi que celles utilisées par divers auteurs et dont nous avons indiqué le principe dans le chapitre II.

Les conditions importantes, pour la fonction de variation et la méthode de calcul, sont résumées dans le tableau précédent. Les croix signifient que, pour le calcul considéré, le critère indiqué est satisfait.

D'après les remarques précédentes, il faut, pour que la méthode soit adaptée au calcul des constantes de couplage, que la fonction de variation possède une singularité (croix en colonne I). Si cette fonction est développée sur la même base, on peut alors soit minimiser le self-couplage (croix en colonne IV), soit calculer la valeur stationnaire du couplage (croix en colonne V) ; dans le cas où

la base est différente (croix en colonne III), seul ce premier mode opératoire constitue une méthode acceptable.

Les fonctions utilisées par STEPHEN et O'REILLY possèdent, comme les nôtres, une singularité. Ces auteurs ont en effet inclu des termes $\delta(r_{iN})$ et $\delta(r_{iN'})$. Ceci entraîne la présence, dans les relations donnant le self-couplage et le couplage, d'intégrales où interviennent les produits :

$$\delta(r_{iN})\ \delta(r_{iN}) \qquad \text{et} \qquad \delta(r_{iN})\ \delta(r_{iN'})$$

dont le premier d'entre eux est sans aucune signification. En effet, le carré d'une fonction de DIRAC ne peut être défini (80).

Il apparaît que seules les méthodes II et III décrites au chapitre IV satisfont à tous les critères imposés. Elles constituent donc deux approches satisfaisantes pour le calcul des constantes de couplage. Les inconvénients de calcul du self-couplage disparaissent lorsque l'on utilise une méthode de perturbation d'orbitales atomiques telle que nous l'avons présentée au chapitre V. Cependant, la difficulté d'évaluation des intégrales biélectroniques limite son application.

--- oOo ---

C O N C L U S I O N

Nous nous sommes attachés, dans ce travail, à analyser les facteurs importants pour le calcul théorique des constantes de couplage entre spins nucléaires. En effet, depuis les travaux de RAMSEY, plusieurs méthodes avaient été proposées et aucune ne semblait vraiment satisfaisante.

Dans un premier temps, nous avons donc effectué une étude bibliographique des méthodes existantes et de l'établissement de l'opérateur hamiltonien des interactions magnétiques dont dérive l'opérateur de contact.

Il nous est apparu, à la lumière des résultats obtenus sur l'atome, que l'un des facteurs essentiels était la forme de la fonction d'onde perturbée au voisinage des différents noyaux, celle-ci devant comporter une singularité en $\frac{1}{r_{iN}}$. Nous avons adopté une fonction de variation de ce type. Elle différentie nos calculs de ceux effectués antérieurement par divers auteurs.

Deux approches ont retenu notre attention : l'utilisation d'orbitales moléculaires perturbées et le calcul à l'aide d'une fonction d'onde obtenue par perturbation des orbitales atomiques. Dans le premier cas, nous avons pu évaluer la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié par trois méthodes différentes.

L'utilisation de l'opérateur de contact de FERMI, avec une fonction perturbée présentant une singularité, conduit à des énergies de self-couplage infinies. Ceci nous a amenés à déterminer les para-

mètres variationnels intervenant dans la fonction perturbée au moyen de la seule énergie de couplage. On n'observe alors aucune convergence avec l'augmentation de la base. Ceci est lié au fait que, comme nous l'avons démontré, cette énergie n'est pas extrémale. On obtient simplement un état stationnaire.

L'opérateur de GRESSON, HALL et REES présentant une singularité moins importante que celle de l'opérateur de FERMI nous a permis, moyennant une petite modification de la fonction perturbée, de tenir compte du self-couplage. Ceci nous a conduits à proposer deux méthodes de calcul plus satisfaisantes. La première consiste à déterminer les paramètres variationnels par minimisation de l'énergie de self-couplage. La seconde permet d'obtenir, pour la même collection de paramètres, le minimum du self-couplage et l'état stationnaire du couplage. Ces deux méthodes deviennent équivalentes lorsque la fonction perturbée est développée sur une base infinie.

A partir de ces calculs, nous avons pu étudier les conditions générales d'utilisation de la méthode de perturbation-variation. Les relations données dans ce travail reposent sur l'approcimation suivante : on considère que la fonction d'onde utilisée est fonction propre de l'opérateur du système non perturbé. Nous avons précisé, dans ce cas, la convergence des énergies de perturbation. Nous avons, en outre, montré que l'application des relations de RAMSEY nécessitait la prise en considération du spectre continu.

Enfin, nous avons proposé une méthode originale de calcul des constantes de couplage, basée sur l'utilisation d'orbitales atomiques perturbées. Bien que, dans le calcul numérique, nous ayions négligé des intégrales biélectroniques, la relation obtenue présente l'intérêt de contenir moins d'approximations que celles auxquelles conduisent les méthodes précédentes. Elle est aussi plus générale car la détermination des paramètres peut être effectuée soit par un calcul de variation, soit par résolution du problème atomique.

Nous avons testé ces différentes méthodes sur la molécule d'hydrogène deutérié. Les résultats numériques obtenus sont encourageants,

bien que nous n'ayions pas utilisé les meilleures fonctions d'onde connues. Il nous a paru en effet nécessaire de proposer, pour le calcul des constantes de couplage, une approche correcte avant d'essayer de donner à la théorie un caractère plus prévisionnel.

- APPENDICE I -

CALCUL DES INTEGRALES

$$< \varphi_0 | F_{iN} [\Delta_j, F_{jN'}] | \varphi_0 >$$

--- oOo ---

L'évaluation des intégrales de ce type nécessite, dans un premier stade, le calcul du commutateur. Nous distinguerons ensuite deux sortes d'intégrales suivant que $i = j$ ou que $i \neq j$.

I - CALCUL DU COMMUTATEUR

La relation de définition du commutateur de deux opérateurs permet d'écrire :

$$[\Delta_j, F_{jN'}] | \varphi_0 > = [\Delta_j F_{jN'} - F_{jN'} \Delta_j] | \varphi_0 > \qquad (\underline{A\text{-}1})$$

où l'opérateur mis entre parenthèses agit sur la fonction d'onde φ_0.

Ainsi, en tenant compte de l'action du laplacien sur le produit de deux fonctions :

$$\Delta(fg) = f\,\Delta(f) + g\,\Delta(f) + 2\,\vec{\nabla} f \cdot \vec{\nabla} g$$

l'expression (A-1) devient :

$$[\Delta_j, F_{jN'}] | \varphi_0 > = [\Delta_j (F_{jN'}) + 2\,\vec{\nabla}_j F_{jN'} \cdot \vec{\nabla}_j] | \varphi_0 > \qquad (\underline{A\text{-}2})$$

dans laquelle la quantité $\Delta_j(F_{jN'})$ signifie que le laplacien n'agit que sur la fonction $F_{jN'}$.

L'intégrale envisagée prend la forme générale :

$$\langle \varphi_0 | F_{iN} [\Delta_j, F_{jN'}] | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | F_{iN} \Delta_j (F_{jN'}) | \varphi_0 \rangle + 2 \langle \varphi_0 | F_{iN} \vec{\nabla}_j F_{jN'} \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_0 \rangle \qquad (A\text{-}3)$$

Distinguons les cas $i = j$ et $i \neq j$.

II - CALCUL DE $I = \langle \varphi_0 | F_{iN} [\Delta_i, F_{iN'}] | \varphi_0 \rangle$

Suivant la relation (A-3), cette intégrale est la somme de deux termes (I_1 et I_2) dont le premier peut s'écrire :

$$I_1 = \iiiint \varphi_0^2 \, F_{iN} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] F_{iN'} \, dx_i \, dy_i \, dz_i \, dv_j$$

où x_i , y_i et z_i sont les coordonnées cartésiennes de l'électron i et dv_j l'élément de volume relatif à l'intégration sur les coordonnées des électrons autres que i. En séparant les trois termes du laplacien, I_1 devient :

$$I_1 = \iiiint \varphi_0^2 \, F_{iN} \frac{\partial^2 F_{iN'}}{\partial x_i^2} \, dx_i \, dy_i \, dz_i \, dv_j + \text{termes en } y_i \text{ et } z_i$$

En intégrant par parties, on obtient :

$$I_1 = \iiint \left| \varphi_0^2 \, F_{iN} \frac{\partial F_{iN'}}{\partial x_i^2} \right|_{-\infty}^{+\infty} dy_i \, dz_i \, dv_j - 2 \iiiint \left[2\varphi_0 \, F_{iN} \frac{\partial F_{iN'}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_i} + \varphi_0^2 \frac{\partial F_{iN}}{\partial x_i} \frac{\partial F_{iN'}}{\partial x_i} \right] dx_i \, dy_i \, dz_i \, dv_j \qquad (A\text{-}4)$$

$$+ \text{termes en } y_i \text{ et } z_i$$

Le premier terme de cette expression est nul par suite des propriétés des fonctions d'onde aux limites et :

$$I_1 = -2 \langle \varphi_0 | F_{iN} \vec{\nabla}_i F_{iN'} \cdot \vec{\nabla}_i | \varphi_0 \rangle - \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_i F_{iN} \cdot \vec{\nabla}_i F_{iN'} | \varphi_0 \rangle$$

Ainsi, l'intégrale I, compte tenu de (A-3) devient :

$$I = - \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_i F_{iN} \cdot \vec{\nabla}_i F_{iN'} | \varphi_0 \rangle \qquad (A\text{-}5)$$

Cette relation n'est valable que dans le cas où F_{iN} et $F_{iN'}$ n'ont pas de singularités dans le domaine d'intégration.

Nous avons vérifié numériquement, en calculant I sous les formes (A-3) et (A-5), qu'elle subsistait dans les quatre cas suivants :

$F_{iN} =$	$\frac{1}{r_{iN}}$	$\frac{1}{r_{iN}}$	$\text{Log } r_{iN}$	$\text{Log } r_{iN}$
$F_{iN'} =$	$\frac{1}{r_{iN'}}$	$\text{Log } r_{iN'}$	$\frac{1}{r_{iN'}}$	$\text{Log } r_{iN'}$

Cette relation demeure encore valable dans les cas où l'une des fonctions F_{iN} ou $F_{iN'}$ possède une singularité ($\frac{1}{r_{iN}}$ ou $\text{Log } r_{iN}$), l'autre étant régulière dans le domaine. Ainsi, par exemple, si $F_{iN'} = \frac{1}{r_{iN'}}$, I_1 et I_2 s'écrivent :

$$I_1 = - 4\pi \langle \varphi_0 | f_{iN} \, \delta(r_{iN'}) | \varphi_0 \rangle$$

$$I_2 = - 2 \langle \varphi_0 | f_{iN} \frac{1}{r_{iN'}^2} \frac{\partial}{\partial r_{iN'}} | \varphi_0 \rangle$$

En coordonnées sphériques de centre N', I_2 devient :

$$I_2 = - 2 \int_2 dv_2 \iiint_1 f_{iN} \varphi_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial r_{iN'}} \, d r_{iN'} \sin \theta_{N'} \, d\theta_{N'} \, d\varphi$$

Soit :

$$I_2 = - \int_j dv_j \iiint_i f_{iN} \frac{\partial \varphi_0^2}{\partial r_{iN'}} d r_{iN'} \sin \theta_{N'} d\theta_{N'} d\varphi$$

En intégrant par parties :

$$I_2 = - \int_j dv_j \iint_i \left| f_{iN} \varphi_0^2 \right|_{r_{iN'} = 0}^{\infty} \sin \theta_{N'} d\theta_{N'} d\varphi$$

$$+ \int_j dv_j \iiint_i \varphi_0^2 \frac{\partial f_{iN}}{\partial r_{iN'}} \sin \theta_{N'} dr_{iN'} d\theta_{N'} d\varphi$$

et :

$$I_2 = 4\pi < \varphi_0 | f_{iN} \delta(r_{iN'}) | \varphi_0 > - < \varphi_0 | \vec{\nabla}_i f_{iN} \cdot \vec{\nabla}_i f_{iN'} | \varphi_0 >$$

En ajoutant I_1 à cette expression, on retrouve bien (A-5) qui est donc valable dans tous les cas rencontrés au cours de ce travail.

III - CALCUL DE $J = < \varphi_0 | F_{iN} [\Delta_j, F_{jN'}] | \varphi_0 >$

En développant le commutateur, J s'écrit :

$$J = < \varphi_0 | F_{iN} \Delta_j (F_{jN'}) | \varphi_0 > + 2 < \varphi_0 | F_{iN} \vec{\nabla}_j F_{jN'} \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_0 >$$

$$J = J_1 + J_2$$

On effectue alors une intégration par parties sur J_1 comme précédemment et on obtient, si $F_{jN'}$ est régulier dans le domaine :

$$J_1 = - 2 < \varphi_0 | F_{iN} \vec{\nabla}_j F_{jN'} \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_0 >$$

et : $$J = J_1 + J_2 = 0$$

Cette relation subsiste encore dans les cas où $F_{jN'}$ est remplacé par $\frac{1}{r_{jN'}}$ et Log $r_{jN'}$.

- APPENDICE II -

SYSTEMES DE COORDONNEES
RELATIONS GENERALES

--- oOo ---

I - COORDONNEES SPHERIQUES

Soient x_i, y_i et z_i les coordonnées d'un électron i dans un référentiel trirectangle (O X Y Z). En coordonnées sphériques, la position de cet électron est repérée par les variables (r_i, θ, φ) (Figure XI) liées aux coordonnées cartésiennes par les relations :

$$x_i = r_i \sin\theta \cos\varphi \qquad 0 \leqslant r_i \leqslant \infty$$

$$y_i = r_i \sin\theta \sin\varphi \qquad 0 \leqslant \theta \leqslant \pi$$

$$z_i = r_i \cos\theta \qquad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$$

L'élément de volume est alors :

$$dv_i = dx_i\, dy_i\, dz_i = r_i^2 \sin\theta\, dr_i\, d\theta\, d\varphi$$

L'utilisation de ce système est commode pour les calculs d'intégrales monocentriques. On place alors l'origine des coordonnées O au centre de l'atome.

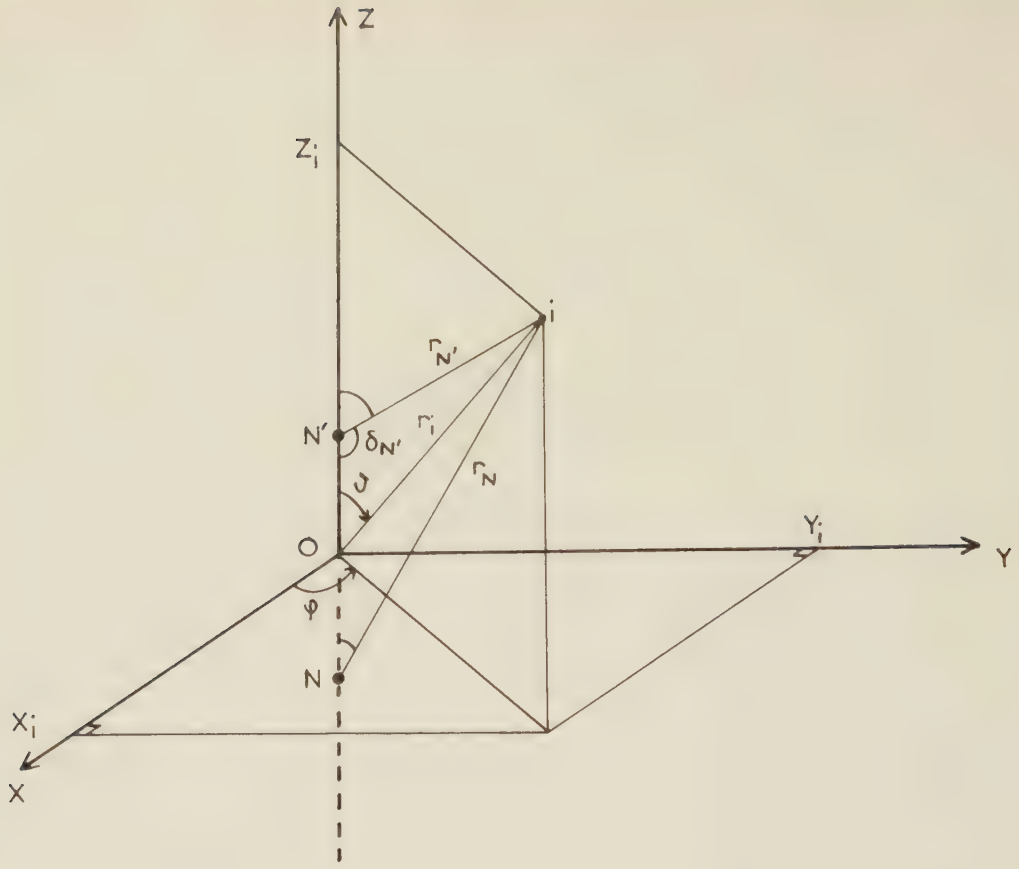


Figure XI

II - COORDONNEES SPHEROÏDALES

Dans les calculs moléculaires, on rencontre aussi des intégrales faisant intervenir deux centres N et N'. Il est commode de se placer dans un système de coordonnées sphéroïdales dont les foyers sont les atomes N et N' (72). On effectue le changement de variables :

$$\lambda_i = \frac{r_{iN} + r_{iN'}}{R} \qquad 1 \leqslant \lambda_i \leqslant \infty$$

$$\mu_i = \frac{r_{iN} - r_{iN'}}{R} \qquad -1 \leqslant \mu_i \leqslant 1$$

$$\varphi \qquad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$$

où R est la distance entre les centres N et N'.

Soit :

$$r_{iN} = \frac{R}{2} (\lambda_i + \mu_i) \qquad \text{et} \qquad r_{iN'} = \frac{R}{2} (\lambda_i - \mu_i)$$

L'élément de volume devient :

$$dv_i = \frac{R^3}{8} (\lambda_i^2 - \mu_i^2) \, d\lambda \, d\mu \, d\varphi$$

Le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphéroïdales s'effectue à l'aide des relations :

$$x_i = \frac{R}{2} \sqrt{(\lambda_i^2 - 1) (1 - \mu_i^2)} \cos \varphi$$

$$y_i = \frac{R}{2} \sqrt{(\lambda_i^2 - 1) (1 - \mu_i^2)} \sin \varphi$$

$$z_i = \frac{R}{2} \lambda_i \mu_i$$

et la distance r_i est donnée par :

$$r_i = \frac{R}{2} \sqrt{\lambda_i^2 + \mu_i^2 - 1}$$

Les angles θ_N , $\theta_{N'}$, δ_N et $\delta_{N'}$, définis sur la figure XI, sont liés à λ_i et μ_i par :

$$\cos \delta_N = \cos \theta_N = \frac{1 + \lambda_i \mu_i}{\lambda_i + \mu_i}$$

$$\cos \delta_{N'} = -\cos \theta_{N'} = \frac{1 - \lambda_i \mu_i}{\lambda_i - \mu_i}$$

$$\sin \delta_N = \frac{\sqrt{(\lambda_i^2 - 1) (1 - \mu_i^2)}}{\lambda_i + \mu_i}$$

$$\sin \delta_{N'} = \frac{\sqrt{(\lambda_i^2 - 1)\,(1 - \mu_i^2)}}{\lambda_i - \mu_i}$$

Les composantes du vecteur gradient dans ces systèmes de coordonnées sont données dans le tableau suivant :

Coordonnées	Sphériques	Sphéroïdales
1	$\frac{\partial}{\partial r_i}$	$\frac{2}{R}\left(\frac{\lambda_i^2 - 1}{\lambda_i^2 - \mu_i^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial \lambda_i}$
2	$\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial \theta}$	$\frac{2}{R}\left(\frac{1 - \mu_i^2}{\lambda_i^2 - \mu_i^2}\right) \frac{\partial}{\partial \mu_i}$
3	$\frac{1}{r_i \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$	$\frac{2}{R}\left[\frac{1}{(\lambda_i^2 - 1)\,(1 - \mu_i^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial \varphi}$

- TABLEAU XIX -

Ces diverses relations sont utiles pour le calcul des intégrales intervenant dans la constante de couplage et dans le self-couplage.

--- oOo ---

- APPENDICE III -

CALCUL DES INTEGRALES INTERVENANT DANS LA RELATION DONNANT LE COUPLAGE

--- oOo ---

I - RELATIONS GENERALES

L'expression de φ_0^2 peut s'écrire en coordonnées sphéroïdales, à l'aide de (III-30) :

$$\varphi_0^2 = \mathcal{N}^2 \left[X\ f^2 + Y\ g^2 + 2\ f\ g\ Z \right] \qquad (A\text{-}6)$$

avec :

$$X = \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_1 + \mu_1) \right]$$

$$Y = \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_1 - \mu_1) \right]$$

$$Z = \exp\left[- \alpha R\ \lambda_1 \right] \qquad (A\text{-}7)$$

$$f = \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_2 - \mu_2)/2 \right] + \eta \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_2 + \mu_2)/2 \right]$$

$$g = \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_2 + \mu_2)/2 \right] + \eta \exp\left[- \alpha R\ (\lambda_2 - \mu_2)/2 \right]$$

Le coefficient de normalisation $\mathcal{N}$ de la fonction d'onde φ_0 est donné par :

$$\rho^2 = \frac{\alpha^6}{2\pi^2} \frac{1}{(1+S^2)(1+\eta^2) + 4\eta S}$$

S étant l'intégrale de recouvrement :

$$S = (1 + \alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2) \exp(-\alpha R)$$

Cette forme du carré de la fonction d'onde facilite le calcul des intégrales.

II - CALCUL DES INTEGRALES $A_{u\,v}$

Selon la définition du chapitre III, les intégrales $A_{u\,v}$ sont données par :

$$A_{u\,v} = \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 U_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 V_{1N'} | \varphi_0 \rangle \qquad (A\text{-}8)$$

Les indices u et v prennent les valeurs 1, 2, 3, 4, 5 suivant la nature de U_{1N} et $V_{1N'}$, comme l'indique le schéma :

u, v	1	2	3	4	5
U_{1N}	$\frac{1}{r_{1N}}$	Log r_{1N}	r_{1N}	z_{1N}	r_{1N}^2
$U_{1N'}$	$\frac{1}{r_{1N'}}$	Log $r_{1N'}$	$r_{1N'}$	$z_{1N'}$	$r_{1N'}^2$

A l'aide des relations (A-6) et (A-7), ces intégrales peuvent s'écrire :

$$A_{u\,v} = N^2 \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} (J_1 X + J_2 Y + 2 J_3 Z) F(\lambda_1, \mu_1) \, d\varphi_1 \, d\mu_1 \, d\lambda_1$$

où $F(\lambda_1, \mu_1)$ est la quantité donnée dans le tableau XX et J_1, J_2 et J_3 sont des intégrales définies par :

$$J_1 = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} f^2 \ (\lambda_2^2 - \mu_2^2) \ d\mu_2 \ d\lambda_2$$

$$J_2 = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} g^2 \ (\lambda_2^2 - \mu_2^2) \ d\mu_2 \ d\lambda_2$$

$$J_3 = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} f \ g \ (\lambda_2^2 - \mu_2^2) \ d\mu_2 \ d\lambda_2$$

Le calcul de ces trois intégrales ne présente aucune difficulté et on obtient :

$$J_1 = J_2 = \frac{\pi}{\alpha^3} \left[1 + \eta^2 + 2\eta S\right]$$

$$J_3 = \frac{\pi}{\alpha^3} \left[S + \eta^2 S + 2\eta\right]$$

Pour calculer $A_{u\,v}$, il ne reste plus qu'à effectuer l'intégration sur les coordonnées de l'électron 1. Après l'intégration sur l'angle φ_1, $A_{u\,v}$ prend la forme :

$$A_{u\,v} = 2\pi N^2 \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} \left[J_1 \ (X + Y) + 2 \ J_3 \ Z\right] \ F \ (\lambda_1 \ , \ \mu_1) \ d\mu_1 \ d\lambda_1$$

Comme on peut le voir dans le tableau XX, certaines des fonctions $F(\lambda_1 \ , \ \mu_1)$ possèdent des singularités aux points $\lambda_1 = 1$ et $\mu_1 = \pm 1$, ce qui rend l'intégration délicate. Un certain nombre d'intégrales peuvent être intégrées analytiquement, les autres ont été calculées numériquement.

1°) INTEGRATION ANALYTIQUE

Nous avons utilisé, suivant les cas : les procédés classiques d'intégration (73), la technique de la transformée de FOURIER (74) et la méthode de calcul des intégrales à deux centres en coordonnées sphériques (75). Un certain nombre des intégrales utilisées dans ce travail peuvent être trouvées dans divers articles (76) (77) (78).

U_H \ V_D	$\frac{1}{r_D}$	$\text{Log } r_D$	r_D	z_D	r_D^2
$\frac{1}{r_H}$	$\frac{2}{R}\,\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{(\lambda^2-\mu^2)^2}$	$-\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{(\lambda^2-\mu^2)(\lambda+\mu)}$	$-\frac{R}{2}\,\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{(\lambda+\mu)^2}$	$\frac{R}{2}\,\frac{(1+\lambda\mu)(\lambda-\mu)}{(\lambda+\mu)^2}$	$-\frac{R^2}{2}\,\frac{(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)}{(\lambda+\mu)^2}$
$\text{Log } r_H$		$\frac{R}{2}\,\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{\lambda^2-\mu^2}$	$\frac{R^2}{4}\,\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{\lambda+\mu}$	$-\frac{R^2}{4}\,\frac{(1+\lambda\mu)(\lambda-\mu)}{\lambda+\mu}$	$\frac{R^3}{4}\,\frac{(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)}{\lambda+\mu}$
r_H			$\frac{R^3}{8}(\lambda^2+\mu^2-2)$	$-\frac{R^3}{8}(1+\lambda\mu)(\lambda-\mu)$	$\frac{R^4}{8}(\lambda-\mu)^2(\lambda+\mu)(\lambda^2+\mu^2-2)$
z_H				$-\frac{R^3}{8}(\lambda^2-\mu^2)$	$-\frac{R^4}{8}(\lambda^2-\mu^2)(1-\lambda\mu)$
r_H^2					$\frac{R^5}{8}(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda^2-\mu^2)$

- TABLEAU XX -

Fonction $F(\lambda, \mu) = \frac{R^3}{8}(\lambda^2-\mu^2)(\vec{\nabla} U_H \cdot \vec{\nabla} V_D)$ en coordonnées sphéroïdales

2°) INTEGRATION NUMERIQUE

Les intégrales qui ne peuvent être calculées analytiquement ont été intégrées numériquement à l'aide des formules de quadrature de GAUSS (79). Les calculs ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 360 de la Faculté des Sciences de Bordeaux, au moyen d'un programme Fortran IV écrit par M. MARAVAL.

Les intégrales envisagées dans ce travail présentant des singularités en des points isolés de l'espace, il est nécessaire d'effectuer certaines transformations avant l'intégration numérique pour éviter des pertes de précision.

La méthode consiste à fractionner l'intervalle d'intégration et à effectuer un développement en série au voisinage des singularités, ce développement étant limité à l'ordre 1 ou 2 suivant le degré du pôle. Enfin, une des bornes d'intégration étant infinie, on doit déterminer la valeur optimale à prendre pour cette borne, car la méthode de GAUSS ne s'applique qu'aux cas d'intervalle fini d'intégration.

Envisageons, comme exemple, une des intégrales intervenant dans A_{11} :

$$I = \int e^{-\alpha(r_H + r_D)} \frac{\vec{r}_H \cdot \vec{r}_D}{r_H^3 \, r_D^3} \, dv = \frac{4\pi}{R} \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha R \lambda} \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda^2 - \mu^2)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

a) Fractionnement de l'intervalle d'intégration

On fractionne l'intervalle d'intégration pour isoler la singularité qui a lieu pour $\lambda = 1$ et $\mu = \pm 1$. I devient :

$$I = I_1 + I_2 + R$$

avec :

$$I_1 = \frac{8\pi}{R} \int_1^2 \int_0^1 e^{-\alpha R \lambda} \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda^2 - \mu^2)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

$$I_2 = \frac{8\pi}{R} \int_2^B \int_0^1 e^{-\alpha R\lambda} \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda^2 - \mu^2)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

$$\mathcal{R} = \frac{8\pi}{R} \int_B^\infty \int_0^1 e^{-\alpha R\lambda} \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda^2 - \mu^2)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

b) Calcul de I_1

I_1 présente un pôle d'ordre 2 dans le domaine d'intégration pour $\lambda = \mu = 1$. On effectue un développement en série de la partie non singulière de l'intégrant :

$$\frac{1}{(\lambda + \mu)^2} \simeq K + K_1(\lambda - 1) + K_2(\mu - 1) \qquad (A\text{-}9)$$

avec :

$$K = \frac{1}{4} e^{-\alpha R}$$

$$K_1 = -K(1 + \alpha R$$

$$K_2 = -K$$

et I_1 peut s'écrire :

$$I_1 = \frac{8\pi}{R} \int_1^2 \int_0^1 \left\{ \frac{e^{-\alpha R\lambda}}{(\lambda + \mu)^2} - [K + K_1(\lambda - 1) + K_2(\mu - 1)] \right\} \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda - \mu)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

$$+ \frac{8\pi}{R} \int_1^2 \int_0^1 [K + K_1(\lambda - 1) + K_2(\mu - 1)] \frac{\lambda^2 + \mu^2 - 2}{(\lambda - \mu)^2} \, d\mu \, d\lambda$$

Le numérateur de la première intégrale tend alors vers zéro plus vite que le dénominateur. On peut intégrer numériquement.

La seconde intégrale G se calcule analytiquement :

$$G = (2K + \frac{17}{6} K_1 + \frac{19}{6} K_2) - (2K + \frac{10}{3} K_1 + \frac{14}{3} K_2) \text{ Log } 2$$

c) Calcul de la borne

On calcule la borne supérieure d'intégration B en écrivant que l'intégrale $\mathcal{R}$ doit être inférieure à une valeur donnée ε, correspondant à la précision souhaitée :

$$\frac{8\pi}{R}\int_B^\infty\int_0^1 e^{-\alpha R\lambda}\,\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{(\lambda^2-\mu^2)^2}\,d\mu\,d\lambda < \varepsilon \qquad (A\text{-}10)$$

Comme on ne peut pas calculer $\mathcal{R}$ analytiquement, on cherche une majorante à l'intégrant. Dans le cas envisagé, nous avons pris :

$$\frac{\lambda^2+\mu^2-2}{(\lambda^2-\mu^2)^2} \leqslant \frac{1}{\lambda^2-1}$$

$\mathcal{R}$ devient :

$$\mathcal{R} \leqslant \frac{8\pi}{R}\int_B^\infty e^{-\alpha R\lambda}\,\frac{1}{\lambda^2-1}\,d\mu\,d\lambda$$

soit :

$$\mathcal{R} < \frac{8\pi}{R(B^2-1)}\int_B^\infty e^{-\alpha R\lambda}\,d\lambda$$

La condition (A-10) devient :

$$\frac{e^{-\alpha RB}}{B^2-1} < \frac{\varepsilon\,\alpha R^2}{8\pi}$$

qui permet de déterminer B. On peut ainsi calculer I_2 et donc I. Dans le cas d'un pôle d'ordre 1, on opère d'une manière analogue, mais en limitant le développement en série (A-9) au premier terme.

III - CALCUL DES INTEGRALES B_k^N

Ces intégrales sont plus faciles à évaluer que les précédentes. Elles contiennent en effet la fonction de DIRAC $\delta(r_{iN'})$ qui permet

une intégration immédiate sur les coordonnées d'un électron.

Nous les décomposerons sous la forme d'une différence de deux intégrales I_u^N et E_u^N telles que :

$$B_k^N = I_u^N - E_u^N$$

avec :

$$I_u^N = 4\pi < \varphi_0 | U_{1N} \, \delta(r_{1N'}) | \varphi_0 >$$

$$E_u^N = 4\pi < \varphi_0 | U_{1N} \, \delta(r_{2N'}) | \varphi_0 >$$

Le premier type d'intégrales I_u^N se calcule aisément et on obtient :

$$R\, I_1^N = \frac{I_2^N}{\text{Log } R} = \frac{I_3^N}{R} = \frac{I_4^N}{R} = \frac{I_5^N}{R^2} = 4\pi \mathcal{N}^2 \left[J_1 (1 + e^{-2\alpha R}) + 2\, J_3\, e^{-\alpha R} \right]$$

Pour les intégrales E_u^N, l'intégration est un peu plus longue mais peut s'effectuer analytiquement, excepté pour E_2^N que nous avons intégré numériquement.

$$E_1^N = \frac{4\mathcal{N}^2 \pi^2}{\alpha^2} \left\{ T^2 + \frac{1}{p} Q^2 \left[1 - (1+p) e^{-2p} \right] + 2\, TQ\, (1+p)\, e^{-p} \right\}$$

$$E_3^N = \frac{4\mathcal{N}^2 \pi^2}{\alpha^4} \left\{ \frac{3}{2} T^2 + \frac{1}{p} Q^2 \left| 1 + p^2 - (1 + \frac{1}{2} p)\, e^{-2p} \right. \right.$$

$$\left. \left. + TQ\, (3 + 3p + \frac{4}{3} p^2 + \frac{1}{3} p^3)\, e^{-p} \right\} \right.$$

$$E_4^N = \frac{4\mathcal{N}^2 \pi^2 RQ}{\alpha^3} \left\{ Q + T\, (1 + p + \frac{1}{3} p^2)\, e^{-p} \right\}$$

$$E_5^N = \frac{4\mathcal{N}^2 \pi^2}{\alpha^5} \left\{ Q^2 (3+p) + 3T^2 + TQ \left[6 + 6p + 3p^2 + p^3 + \frac{1}{5} p^4 \right] e^{-p} \right\}$$

avec :

$$I = 1 + \eta e^{-p}$$

$$Q = \eta + e^{-p}$$

$$p = \alpha R$$

Les valeurs numériques obtenues sont données dans le tableau XXI.

η	0,256	0	η	0,256	0
α	1,193	1	α	1,193	1
R	1,398	1,643	R	1,398	1,643
A_{11}	0,0032280	0,0021864	A_{44}	- 1,0000000	- 1,0000000
A_{12}	- 0,1051801	- 0,0683780	A_{45}	- 1,3984086	- 1,6422037
A_{13}	- 0,2799497	- 0,2070014	A_{55}	8,2812368	11,8249466
A_{14}	0,2155193	0,1479450	I_1^H	2,0815714	1,0795071
A_{15}	- 1,2115061	- 1,0447318	I_2^H	0,9761220	0,8793635
A_{22}	0,1726453	0,1282142	I_3^H	4,0706098	2,9112504
A_{23}	0,3229530	0,2795872	I_5^H	5,6923756	4,7808662
A_{24}	- 0,2525644	- 0,2082785	E_1^H	3,0162736	1,6581104
A_{25}	1,2936235	1,3159286	E_2^H	0,5361735	0,5189259
A_{33}	0,5207663	0,5306435	E_3^H	4,1173830	2,8164113
A_{34}	- 0,3832461	- 0,3775827	E_4^H	1,0841749	0,3801652
A_{35}	2,0410006	2,4570428	E_5^H	7,5555861	5,8931864

- TABLEAU XXI -

Valeurs des intégrales A_{uv} , I_u^H et E_u^H en unités atomiques

- APPENDICE IV -

CALCUL DES INTEGRALES INTERVENANT DANS LA RELATION DONNANT LE SELF-COUPLAGE

--- oOo ---

Les intégrales intervenant dans le calcul du self-couplage sont analogues à celles que l'on obtient dans l'expression de la constante de couplage.

I - CALCUL DES INTEGRALES D_{kl}

Ces intégrales sont définies par :

$$D_{kl} = \langle \varphi_0 | \vec{\nabla}_1 U_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 V_{1N} | \varphi_0 \rangle$$

où les indices k et l prennent les valeurs de 1 à 5 suivant la nature de U_{1N} et V_{1N} comme dans l'appendice III. Les expressions de l'opérateur $\vec{\nabla}_1 U_{1N} \cdot \vec{\nabla}_1 V_{1N}$ pour les différentes fonctions U_{1N} utilisées, sont données dans le tableau XXII.

Les développements sont analogues à ceux effectués pour A_{kl}. Cependant, dans ce cas, toutes les intégrales peuvent être calculées analytiquement par les méthodes habituelles.

U_H \ V_H	$\mathcal{U}_H$	$\text{Log } r_H$	r_H	z_H	r_H^2
$\mathcal{U}_H$	$\frac{(1 - e^{- Kr_H})^2}{r_H^4}$	$- \frac{1 - e^{- Kr_H}}{r_H^3}$	$- \frac{1 - e^{- Kr_H}}{r_H^2}$	$- \frac{1 - e^{- Kr_H}}{r_H^2} \cos \theta_H$	$- 2 \frac{1 - e^{- Kr_H}}{r_H}$
$\text{Log } r_H$		$\frac{1}{2}$ r_H	$\frac{1}{r_H}$	$\frac{\cos \theta_H}{r_H}$	2
r_H			1	$\cos \theta_H$	$2 r_H$
z_H				1	$2 r_H \cos \theta_H$
r_H^2					$4 r_H^2$

- TABLEAU XXII -

Expressions de $\vec{\nabla} U_H \cdot \vec{\nabla} V_H$

II - CALCUL DES INTEGRALES C_k^N

Comme dans le cas du couplage, ces intégrales se mettent sous la forme d'une différence :

$$C_k^N = J_k^N - P_k^N$$

avec :

$$J_k^N = \langle \varphi_0 | U_{1N} \, A_{1N} | \varphi_0 \rangle$$

$$P_k^N = \langle \varphi_0 | U_{1N} \, A_{2N} | \varphi_0 \rangle$$

J_k^N peut s'écrire avec les notations de l'appendice III ; pour la molécule d'hydrogène :

$$J_k^H = 2\pi \, \mathcal{N}^2 \, K \int_0^\infty \int_0^\pi \left[J_1 \, (X + Y) + 2 \, J_3 \, Z \right] U_{1H} \, e^{-Kr_H} \sin \theta_H \, d\theta_H \, dr_H$$

Cette expression se décompose en trois intégrales de base :

$$J_{k1}^H = \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-(2\alpha + K) r_H} \, U_H \sin \theta_H \, d\theta_H \, dr_H$$

$$J_{k2}^H = \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-2\alpha \, r_D - Kr_H} \, U_H \sin \theta_H \, d\theta_H \, dr_H$$

$$J_{k3}^H = \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-\alpha \, r_D - (K + \alpha) r_H} \, U_H \sin \theta \, d\theta_H \, dr_H$$

On ne peut intégrer analytiquement dans tous les cas que J_{k1}^H qui est monocentrique. Pour les autres, nous avons utilisé le procédé d'intégration numérique en fractionnant les domaines d'intégration pour éviter des pertes de précision par suite de la très forte valeur du coefficient K.

Nous avons procédé d'une manière analogue pour les intégrales P_k^N.

Les valeurs obtenues pour ces différentes intégrales sont

rassemblées dans le tableau suivant.:

η	0,256	0	η	0,256	0
α	1,193	1	α	1,193	1
R	1,398	1,643	R	1,398	1,643
D_{11}	$0,151505.10^{6}$	$0,922737.10^{5}$	D_{45}	1,398409	1,642204
D_{12}	-28,764830	-17,797509	D_{55}	12,192330	17,218613
D_{13}	- 1,592254	- 1,138161	J_1^H	$0,151561.10^{6}$	$0,923031.10^{5}$
D_{14}	- 0,241837	- 0,192126	J_2^H	-32,340972	-19,696236
D_{15}	- 1,814274	- 1,530643	J_3^H	$0,774 . 10^{-4}$	$0,472 . 10^{-4}$
D_{22}	1,592615	1,138207	J_4^H	$0,479 . 10^{-9}$	$0,214 . 10^{-9}$
D_{23}	0,907137	0,765322	J_5^H	$0,412 . 10^{-8}$	$0,251 . 10^{-8}$
D_{24}	0,252558	0,208277	P_1^H	2,273771	1,066912
D_{25}	2,000000	2,000000	P_2^H	1,197970	1,143348
D_{33}	1,000000	1,000000	P_3^H	4,947912	3,745648
D_{34}	0,383246	0,377583	P_4^H	2,986263	2,530958
D_{35}	3,112870	3,697178	P_5^H	10,215155	9,424982

- TABLEAU XXIII -

Valeur des intégrales D_{kl} , J_k^H et P_k^H en unités atomiques

--- oOo ---

B I B L I O G R A P H I E

(1) A. ABRAGAM - "Les principes du magnétisme nucléaire" - Presses Universitaires de France - Paris (1961).

C.P. SLICHTER - "Principles of Magnetic Resonance" - Harper & Row - New-York (1963).

I.V. ALEKSANDROW - "The theory of Nuclear Magnetic Resonance" - Academic Press - New-York (1966).

A. CARRINGTON et A.D. Mc LACHLAN - Harper & Row - New-York (1967).

(2) J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN - "High resolution nuclear Magnetic Resonance" - Mc Graw-Hill - New-York (1959).

J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE - "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" - Pergamon Press - New-York (1966).

C.P. POOPLE Jr. - "Electron spin Resonance" - Interscience Publishers (1967).

R. FREYMANN et M. SOUTIF - "La spectroscopie Hertzienne appliquée à la Chimie" - Dunod - Paris (1960).

(3) H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL et C.P. SLICHTER - Phys. Rev., 84, 589 (1951).

(4) W.E. QUINN et R.M. BROWN - J. Chem. Phys., 21, 1605 (1953).

H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL et C.P. SLICHTER - J. Chem. Phys., 21, 279 (1953).

(5) C.N. BANWELL, J.N. MURRELL et M. TURPIN - Chem. Comm., 1466 (1968).

(6) J.A. POPLE et D.P. SANTRY - Mol. Phys., 8, 1 (1964).

(7) J.N. SHOOLERY, L.F. JOHNSON et W.A. ANDERSON - J. Mol. Spect., 5, 110 (1960).

(8) R.M. LYNDEN-BELL et N. SHEPPARD - Proc. Roy. Soc., A 269, 385 (1964).

(9) F.J. WEIGERT et J.D. ROBERTZ - J. Amer. Chem. Soc., 89, 2967 (1967).

(10) A. ABRAGAM et M.H.L. PRICE - Proc. Roy. Soc., A 205, 135 (1951).

(11) N.F. RAMSEY - Phys. Rev., 91, 303 (1953).

(12) P.A.M. DIRAC - "The principles of Quantum Mechanics" - Oxford University Press, 4ème édition (1958), Chapitre XI.

(13) P.O. LÖWDIN - J. Mol. Spectry., 14, 131 (1964).

(14) S.M. BLINDER - J. Mol. Spectry., 5, 17 (1960) et "Advances in Quantum Chemistry" - Academic Press, New-York, Vol. 2, 47 (1965).

(15) L.L. FOLDY et S.A. WOUTHUYSEN - Phys. Rev., 78, 29 (1950).

(16) T. ITOH - Rev. Mod. Phys., 37, 159 (1965).

(17) C.G. DARWIN - Phil. Mag., 39, 537 (1920).

(18) A. MESSIAH - "Mécanique quantique" - Dunod, Paris (1964), Tome II, p. 809-810.

(19) I.M. GUELFAND et G.E. CHILOV - "Les distributions" - Dunod, Paris (1962), p. 28.

(20) E. FERMI - Z. Physik, 60, 320 (1930).

(21) W.A. NIERENBERG - Annual Rev. Nuclear Sci., 7, 349 (1957).

(22) C. SCHWARTZ - Ann. Phys. (New-York), 2, 156 (1959).

(23) J.D. POWER et R.M. PITZER - Chem. Phys. Letters, 8, 615 (1971).

(24) M.J. GREGSON, G.G. HALL et D. REES - J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 3, 1195 (1970).

(25) H. NAKATSUJI, H. KATO, I. MORISHIMA et T. YONEZAWA - Chem. Phys. Letters, 4, 607 (1970).

(26) W. HEITLER et F. LONDON - Z. Physik, 44, 455 (1927).

(27) S. WANG - Phys. Rev. 31, 579 (1928).

(28) C.A. COULSON - Trans. Faraday Soc., 33, 1479 (1937).

(29) S. WEINBAUM - J. Chem. Phys., 1, 593 (1933).

(30) E. ISHIGURO - Phys. Rev., 111, 203 (1958).

(31) M.J. STEPHEN - Proc. Roy. Soc., A 243, 274 (1957).

(32) H. BENOIT et P. PIEJUS - C. R. Acad. Sci., Paris, B 265, 101 (1967).

(33) A.D. Mc LACHLAN - J. Chem. Phys., 32, 1263 (1960).

(34) S. ALEXANDER - J. Chem. Phys., 34, 106 (1961).

(35) M. KARPLUS - J. Chem. Phys., 33, 941 (1960).

(36) Une analyse des travaux effectués à l'aide de cette méthode peut être trouvée dans : M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI - Chem. Rev., 69, 757 (1969).

(37) H.M. Mc CONNELL - J. Chem. Phys., 24, 460 (1966).

(38) M. BARFIELD et D.M. GRANT - "Advances in Magnetic Resonance" - Academic Press, Ed. J.S. WAUGH, 1, 149 (1965).

(39) J.A. POPLE et D.P. SANTRY - Mol. Phys., 8, 1 (1964).

(40) R. HOFFMANN - J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).

(41) A.T. AMOS - Colloq. Int. C.N.R.S., 164, 283 (1966).

(42) R.C. GRAHAM et R.L. PICCIONI - J. Amer. Chem. Soc., 88, 193 (1966).

(43) J.A. POPLE, J.W. Mc IVER, Jr. et N.S. OSTLUND - J. Chem. Phys., 49, 2960 et 2965 (1968).

(44) P. LOEVE et L. SALEM - J. Chem. Phys., 43, 3402 (1965) et Proceedings of the XIV Colloque Ampere Ed. R. Blinc, (1967), p. 1046.

(45) E.A.G. ARMOUR et A.J. STONE - Proc. Roy. Soc., A 302, 25 (1967).

(46) E.A.G. ARMOUR - J. Chem. Phys., 49, 5445 (1968).

(47) J.N. MURRELL, M.A. TURPIN et R. DITCHFIELD - Mol. Phys., 18, 271 (1970).

(48) W. ADAM, A. GRIMISON et P.A. SPRANGLE - Theoret. Chim. Acta (Berl.), 18, 385 (1970).

(49) C.M. DUTTA, N.C. DUTTA et T.P. DAS - Phys. Rev., 25, 16-95 (1970).

(50) T.P. DAS et R. BERSOHN - Phys. Rev., 115, 897 (1959).

(51) D.E. O'REILLY - J. Chem. Phys., 36, 274 (1962).

(52) J. SCHAEFER et R. YARRIS - J. Chem. Phys., 46, 948 (1967).

(53) H.C. LONGUET-HIGGINS, dans : "Quantum theory of atoms, molecules and the solid state", P.O. LOWDIN, Academic Press (1966), p. 105.

(54) J.O. HIRSCHFELDER, W. BYERS BROWN et S.T. EPSTEIN, "Advances in Quantum Chemistry", Ed. P.O. LOWDIN, Academic Press, Vol. I, 255 (1964).

(55) J. GUY et M. HARRAND - C.R. Acad. Sci., Paris, 234, 616 (1952).

(56) J. TILLIEU et J. GUY - C. R. Acad. Sci., Paris, 239, 1203 (1954).
J. TILLIEU - Thèse, Paris, (1957).

(57) A. DALGARNO et J.T. LEWIS - Proc. Roy. Soc., 1 233, 70 (1955).

(58) J.O. HIRSCHFELDER, dans : "Perturbation theory and its applications in quantum mechanics", Wilcox, New-York, 1965, p. 3.

(59) S. PRAGER et J.O. HIRSCHFELDER - J. Chem. Phys., 39, 3289 (1963).

(60) C.A. COULSON - Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 204 (1938).

(61) H.M. JAMES et A.S. COOLIDGE - J. Chem. Phys., 1, 825 (1933).

(62) J. PAVIOT et J. HOARAU - C. R. Acad. Sci., Paris, C.267, 1396, (1968).

(63) J. PAVIOT - J. Chim. Phys., 66, 1269 (1969).

(64) J.K.L. Mac DONALD - Phys. Rev., 43, 830 (1933).

(65) E.A. HYLLERAAS - Z. Physik, 65, 209 (1930).

(66) K.M. SANDO et J.O. HIRSCHFELDER - Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.), 52, 434 (1964).

(67) H.J. KOLKER et M. KARPLUS - J. Chem. Phys., 41, 1259 (1964).

(68) J. PAVIOT et J. HOARAU - C. R. Acad. Sci., Paris, 272, 1718 (1971).

(69) Voir par exemple : J.C. SLATER - "Quantum theory of Molecules and Solids" - Mc Graw-Hill, New-York (1963), Vol. 1, p. 50 et 65.

(70) R.A. BUCKINGHAM - Proc. Roy. Soc., A 160, 94 (1937).

(71) R. STERNHEIMER - Phys. Rev., 96, 951 (1954).

(72) J. BARRIOL - "Eléments de mécanique quantique" - Masson, Paris (1966), p. 355.

(73) R.S. MULLIKEN, C.A. RICKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF - J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949)

C.C.J. ROOTHAAN - J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951).

(74) M. GELLER - J. Chem. Phys., 36, 2424 (1962).

F.P. PROSSER et C.H. BLANCHARD - J. Chem. Phys., 36, 1112 (1962).

R.M. PITZER, C.W. KERN, W.N. LIPSCOMB - J. Chem. Phys., 37, 267 (1962).

M. GELLER - J. Chem. Phys., 39, 84 (1963).

(75) H.F. HAMEKA - Mol. Phys., 1, 203 (1958).

(76) C.A. COULSON - Proc. Cambridge Phil. Soc., 38, 210 (1941).

(77) S.J. FOGEL et H.F. HAMEKA - J. Chem. Phys., 42, 132 (1965).

D. ZEROKA et H.F. HAMEKA - J. Chem. Phys., 45, 300 (1966).

(78) J. GUY et J. TILLIEU - J. Physique Rad., 16, 801 (1955).

J. TILLIEU, J. BAUDET et J. GUY - J. Physique Rad., 13, 455 (1957).

J. BAUDET, F. CABARET, J. TILLIEU et J. GUY - J. Physique Rad., 21, 105 (1960).

(79) V.I. KRYLOV - "Approximate calculation of integrals" - Mac MILLAN Company, New York (1962).

(80) Voir référence (18), Tome I, p. 396.

Vu et approuvé

Bordeaux, le Septembre 1971

Pour le Président de l'Université de BORDEAUX I

Le Premier Vice-Président

M. RIMPAULT